VISIT…

LANZAROTE
Caliente.COM

ТЕРПЕНОИДЫ ХВОЙНЫХ РАСТЕНИЙ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
НОВОСИБИРСКИЙ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТЕРПЕНОИДЫ ХВОЙНЫХ РАСТЕНИЙ

Ответственный редактор
д-р хим. наук *А. А. Семенов*



НОВОСИБИРСК
ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1987

УДК 547.914

Терпеноиды хвойных растений/ Пентегова В. А., Дубовенко Ж. В., Ралдугин В. А., Шмидт Э. Н.— Новосибирск: Наука, 1987.

В книге впервые в отечественной литературе обобщены и систематизированы результаты исследований и литературные данные по химическому составу живиц хвойных растений, произрастающих в СССР. Рассмотрены состав, структура и свойства моно-, сескви- и дитерпеноидов тридцати видов хвойных в связи с родовыми отличиями сосны, ели, пихты и лиственницы. Приведены хемотаксономические признаки хвойных растений по родам и видам. Показаны химические превращения некоторых терпеноидов и даны сведения об их биологической активности.

Монография рассчитана на специалистов в области химии природных соединений, биохимиков, работников деревоперерабатывающей промышленности.

Авторы

В. А. Пентегова, Ж. В. Дубовенко, В. А. Ралдугин, Э. Н. Шмидт

Рецензенты *Т. П. Березовская, В. А. Бархаш*

Валентина Алексеевна Пентегова
Жорж Васильевич Дубовенко
Виктор Алексеевич Ралдугин
Эмма Николаевна Шмидт

ТЕРПЕНОИДЫ ХВОЙНЫХ РАСТЕНИЙ

Утверждено к печати
Новосибирским институтом органической химии
СО АН СССР

Редактор издательства *Т. Г. Призовская*
Художественный редактор *Т. Ф. Каминина*
Художник *А. И. Смирнов*
Технический редактор *Л. П. Минеева*
Корректоры *О. А. Зимина, С. В. Блинова*

ИБ № 34058

Сдано в набор 01.04.87. Подписано к печати 12.08.87. МН-05303. Формат $60\times90^1/_{16}$. Бумага типографская № 1. Обыкновенная гарнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 6. Усл. кр.-отт. 6,4. Уч.-изд. л. 7,2. Тираж 1000 экз. Заказ № 756. Цена 1р. 40 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Наука», Сибирское отделение. 630099, Новосибирск, 99, Советская, 18.
4-я типография издательства «Наука». 630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25.

$Т\frac{1803000000-888}{042(02)-87}$ 143—87—IV

© Издательство «Наука», 1987 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Наша страна располагает уникальным источником терпеновых соединений — хвойными растениями семейства сосновых (Pinaceae). Терпеноиды, входящие в состав живиц, экстрактивных веществ древесины и коры хвойных, являются ценным сырьем для получения самых разнообразных продуктов технического назначения и биологически активных соединений. Начиная с 50-х годов нашего столетия химический состав живиц стал объектом интенсивных исследований. Этому способствовало развитие химии терпеноидов, методов их анализа и установления структуры. Накоплен огромный экспериментальный материал, который впервые обобщается в нашей монографии. При этом представилось возможным проследить за распределением терпеноидов по родам и видам семейства Pinaceae, установить характерные хемотаксономические признаки родов *Pinus*, *Larix*, *Abies* и *Picea* и показать, что биосинтез терпеноидов в этих растениях протекает по различным направлениям.

Книга состоит из двух глав. В первой приведены литературный обзор и классификация терпеноидов, выделенных из живиц. Во второй главе обсуждается распределение моно-, сескви- и дитерпеноидов по родам и видам хвойных семейства Pinaceae, произрастающих в Советском Союзе.

В исследовании живиц хвойных Сибири и Дальнего Востока принимали участие сотрудники лаборатории лесохимии Новосибирского института органической химии СО АН СССР А. И. Лисина, Н. К. Каштанова, М. А. Чиркова, В. А. Хан, В. И. Большакова и другие.

ВВЕДЕНИЕ

Хвойные леса в СССР занимают 499,4 млн. га, или две трети общей площади лесов нашей страны. По данным Боброва [1], к хвойным растениям семейства Pinaceae относятся 225—230 видов, объединенных в 10 родов. В СССР в естественных условиях произрастают растения, принадлежащие к родам *Pinus*, *Picea*, *Abies* и *Larix* [1, 2] (табл. 1). Особенностью хвойных пород является присутствие в древесине системы смоляных ходов (вертикальных и горизонтальных). В каналах смоляных ходов накапливается смола, которая синтезируется в эпителиальных клетках [3—5].

При различных повреждениях верхних слоев древесины на месте поражения выделяется смолистая прозрачная жидкость — живица, являющаяся ценным сырьем для лесохимической промышленности. Добывают живицу путем надреза (подсочки) стволов деревьев. По смолопродуктивности (способности выделять живицу) хвойные породы — сосна, кедр, ель, лиственница и пихта — резко отличаются друг от друга [6—12]. Наиболее высокой смолопродуктивностью обладает *Pinus silvestris*. Лиственница кроме смоляных ходов имеет внутренние вместилища (смоляные карманы), заполненные живицей [7]. В больших карманах количество скопившейся живицы достигает 1—2 кг. Такие скопления представляют практический интерес. Особое место среди семейства Pinaceae занимает род *Abies* (пихта). Представители этого рода не имеют нормальных смоляных ходов в древесине. Смолоносный аппарат у пихты находится в первичной коре: местами, вследствие неравномерного развития коры, смоляные ходы расширяются и образуют шаровидные или эллипсоидные вздутия (желваки), хорошо заметные снаружи. Количество живицы, скапливающейся во вздутиях, зависит от их величины и колеблется от десятых долей до нескольких граммов [12, 13].

Исследования живиц отечественных хвойных были начаты в конце прошлого века Ф. М. Флавицким, в дальнейшем продолжены учеными В. В. Шкателовым, Б. А. Арбузовым, Е. И. Любарским, Б. А. Крестинским, Г. В. Пигулевским, А. В. Гордеевым, И. И. Бардышевым, А. П. Пентеговым и другими [14—22]. Усилия этих исследователей были направлены на установление состава живиц и изучение свойств продуктов их переработки. Начиная с 60-х годов, с введением в практику новых эксперимен-

Таблица 1

Хвойные растения семейства Pinaceae, произрастающие в СССР

Название вида	
латинское	русское
1	2
Род *Pinus*	
Подрод *Haploxylon*	
Pinus koraiensis Sieb et Zucc.	Кедр корейский
P. sibirica R. Mayr.	» сибирский
P. cembra L.	» европейский
P. pumila (Pall) Regel.	Кедровый стланик
Подрод *Diploxylon*	
Pinus silvestris L.	Сосна обыкновенная
P. kochiana Klotzsch. ex. C. Koch.	» Коха
P. pallasiana D. Don.	» Палласова
P. brutia Ten.	» калабрийская
P. mugo Turra.	» жереп
P. densiflora Sieb. et Zucc.	» густоцветная
P. funebris Kom.	» кладбищенская
P. pityusa Stev.	» пицундская
P. eldarica Medv.	» эльдарская
P. pinea Link.	» пинея
Род *Picea*	
Picea obovata L.	Ель сибирская
P. schrenkiana Fisch et May	» Шренка
P. glehnii (Fr. Schmidt.) Must	» Глена
P. koraiensis Nakai	» корейская
P. excelsa Link (P. abies Kor)	» европейская
P. ajanensis Lindl. at Gord. Fisch. ex Corr	» аянская
P. orientalis Link	» восточная
P. fennica (Reg.) Komm.	» финская
Род *Abies*	
Abies sibirica Ledb.	Пихта сибирская
A. semenovii B. Fedtsch.	» Семенова
A. holophylla Maxim.	» цельнолистная
A. nordmaniana (Stev.) Spach.	» Нордмана
A. alba Mill.	» белая
A. mayriana Miyabe et Kudo	» Майра
A. sachalinensis Fr. Schmidt.	» сахалинская
A. nephrolepis Maxim.	» белокорая (почкочешуйная)
A. gracilis Kom.	» грациозная
Род *Larix*	
Larix sibirica Ledb.	Лиственница сибирская
L. gmelinii (Rupr) Rupr.	» Гмелина » (даурская)
L. kamtschatica (Rupr) Carr.	» камчатская
L. olgensis A. Henry	» ольгинская

Окончание табл. 1

1	2
L. leptolepis (Sieb. at Zucc.) Gord	Лиственница японская
L. cajanderi Mayr.	» Каяндера
L. decidua Mill.	» опадающая
L. maritima Sukach.	» приморская
L. lubarskii Sukach.	» Любарского
L. czekanowskii Szaf.	» Чекановского
L. polonica Racib.	» польская

тальных методов (адсорбционной и газожидкостной хроматографии, ИК-, УФ-, ЯМР- и масс-спектроскопии) значительно расширились сведения о терпеноидах живиц хвойных растений.

Живицы представляют собой сложную смесь, состоящую из моно-, сескви- и дитерпеновых углеводородов и их кислородсодержащих производных. Основную часть живиц составляют монотерпеновые углеводороды и смоляные кислоты, несколько ниже содержание нейтральных сескви- и дитерпеноидов. Живицы хвойных по физико-химическим свойствам и по составу терпеноидов отличаются друг от друга. Живица *Pinus silvestris* является основным сырьем для получения канифоли и скипидара. Из живиц пихты, кедра и ели получают ценный продукт — бальзам [23—27]. Благодаря особым свойствам (склеивающей способности, близости показателя преломления к таковому для оптических стекол и др.) он нашел применение в оптической промышленности и микротехнике. Из живицы *Pinus sibirica* также получают иммерсионное масло для микроскопии [28].

Высокое содержание дитерпеновых нейтральных соединений в лиственничной живице является ее отличительной чертой по сравнению с живицами других видов хвойных. Эта особенность использована в новом способе переработки живицы лиственницы, с помощью которого получают канифоль лиственничную, скипидар и нейтральную смолу. Смола нейтральная лиственничная служит исходным сырьем для получения душистых продуктов в парфюмерии [29, 30]. Лиственничная живица из внутренних смоловместилищ при высыхании дает блестящую эластичную пленку, на этом свойстве основано ее использование в производстве высококачественных лаков, пригодных для покрытия изделий из мягких материалов [31]. Смолистые вещества хвойных выполняют защитную функцию в растениях [32]. В их составе найдены многие биологически активные вещества. Имеются данные об антивирусной активности монотерпенов, входящих в состав живиц [33]. Среди терпеноидов хвойных найдены аттрактанты [34], репелленты [35, 36] и ювенильные гормоны [37—39].

В последние годы из живиц выделено большое число ранее неизвестных соединений. Обнаружение высокой биологической активности у ряда терпеноидов хвойных обусловливает необходимость разработки новых путей рациональной комплексной переработки живиц.

Глава 1

ТЕРПЕНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЖИВИЦ ХВОЙНЫХ

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СМЕСЕЙ ТЕРПЕНОИДОВ ХВОЙНЫХ

Промышленная переработка живиц заключается в их разделении на летучую (скипидар) и нелетучую (канифоль) части [40]. Такой же подход первоначально был положен в методологию исследования состава этих природных объектов. Использование ректификации позволяет получать фракции, обогащенные отдельными компонентами в основном из ряда монотерпенов. Получение подобных концентратов сесквитерпенов требует применения высокоэффективных ректификационных колонок и довольно глубокого вакуума [41]. Очень полезной является сводка температур кипения наиболее распространенных монотерпенов и их кислородсодержащих производных, приведенная в монографии Мирова [42], который использовал ректификацию для исследования летучих компонентов живиц. Этот метод подходит именно для низкомолекулярных летучих компонентов, так как сесквитерпеновые углеводороды и соответствующие спирты обычно получаются в виде смесей. Другое осложняющее обстоятельство при использовании этого метода — протекание вторичных процессов при высокой температуре, прежде всего дегидратации третичных спиртов.

С современной точки зрения этот подход можно считать вообще неприемлемым для анализа нативных терпеноидов, так как присутствующие в живицах дитерпеновые кислоты должны резко ускорять процессы деструкции и разложения неустойчивых компонентов. Принято разделять живицы на кислую и нейтральную части обработкой водным раствором гидроксида натрия с последующей экстракцией нейтральной части диэтиловым эфиром [43] или обработкой эфирного раствора живицы водным раствором гидроокиси натрия [44]. Оба варианта позволяют почти количественно разделять кислую и нейтральную части живиц. Нейтральная часть может быть далее подвергнута вакуумной разгонке [43], но при этом могут появиться сложности, связанные с использованием высокой температуры и наличием следов смоляных кислот. Первый фактор обусловливает изомеризацию термолабильных соединений [45], а второй — дегидратацию аллильных терпеновых спиртов [46]. Еще один недостаток щелочной обработки заклю-

чается в возможности омыления нативных сложных эфиров, например ацетатов [47]. Поэтому время разделения должно быть минимальным.

Методика разделения живиц и экстрактивных веществ на нейтральную и кислую части с применением экстракции водной щелочью может не обеспечить количественного отделения кислых компонентов от нейтральных из-за поверхностно-активных свойств натриевых солей смоляных кислот [48, 49]. В этой связи разработан метод разделения кислых и нейтральных компонентов, основанный на использовании ДЕАЕ-Сефадекса [49]. Сумму смоляных кислот метилируют диазометаном и исследуют с помощью адсорбционной и газожидкостной хроматографии. В случае анализа кислой части экстрактов коры или древесины хвойных возможно проведение селективного метилирования жирных кислот, обычно содержащихся в экстрактах [50]. Эти приемы также имеют свои недостатки, которые необходимо учитывать при исследовании состава терпеноидов. Так, альдегидокислоты могут давать с диазометаном соответствующие гомологичные кетоны — продукты внедрения метилена по С—Н альдегидной группы [51]. Зинкель показал, что реакция при избытке диазометана завершается за 15 ч [51]. Это свидетельствует о необходимости проводить метилирование за минимально возможное время, используя тонкослойную хроматографию (ТСХ) для контроля. Метилирование жирных кислот в присутствии смоляных смесью метанола и серной кислоты вряд ли можно считать приемлемым для анализа природных дитерпеновых кислот, так как среди последних нередко встречаются легко изомеризующиеся под действием минеральных кислот соединения [52]. Более предпочтительным является использование гель-фильтрации, позволяющей количественно разделять метиловые эфиры смоляных и жирных кислот [53].

Дальнейший анализ смесей метиловых эфиров смоляных кислот проводится в основном методом газожидкостной хроматографии. Этот метод для данных объектов довольно хорошо разработан и обычно применяется в современных исследованиях. Относительные времена удержания метиловых эфиров 53 смоляных кислот и их производных приведены в работе [54]. Успешность такого анализа обусловлена в значительной мере тем, что в хвойных обычно содержатся близкие по составу наборы дитерпеновых кислот в основном абиетанового, изопимарового и пимарового рядов.

Идентификация лабдановых кислот, встречающихся в живицах хвойных и обычных для экстрактов хвои, не всегда может быть однозначной, несколько затруднена из-за их низкой летучести и может осложняться термической изомеризацией [54]. Полезным оказывается предварительное разделение суммы свободных кислот адсорбционной хроматографией. Так, Бардышев с сотр. [55, 56], исследуя кислоты *Pinus silvestris*, предварительно разделил таким образом кислоты на три фракции: жирные и одноосновные смоляные кислоты; моноэфир дикарбоновой кислоты и двухоснов-

ную лабдановую кислоту. Это позволило после метилирования значительно облегчить дальнейший анализ с помощью газожидкостной хроматографии.

Наличие в кислой части живиц полифункциональных кислот делает затруднительным анализ их метиловых эфиров с помощью газожидкостной хроматографии (ГЖХ). В этом случае при малом содержании кислот ими просто пренебрегают или выделяют в виде метиловых эфиров адсорбционной хроматографией. Такие кислоты вследствие своей полярности плохо растворимы в петролейном эфире, и это свойство использовано [57] для выделения их суммы из живицы кедра сибирского. Однако такой подход нельзя признать удовлетворительным из-за возможности больших потерь целевых соединений. Так, в той же живице при использовании хроматографии для выделения смоляных кислот установлено, что содержание последних в восемь раз больше, чем определено методом осаждения [58]. При использовании ГЖХ для анализа метиловых эфиров смоляных кислот возникают вопросы, связанные с плохим разделением некоторых пар эфиров, и даже варьирование подвижных фаз не всегда решает проблему [54]. Автор работы [59] показал, что метиловые эфиры наиболее распространенных смоляных кислот довольно хорошо разделимы при хроматографии в тонком слое оксида алюминия, содержащего 40% нитрата серебра. Данный способ позволяет однозначно идентифицировать метиловые эфиры палюстровой и левопимаровой кислот, обычно выходящих одним пиком при ГЖХ.

Основным методом выделения и разделения нейтральных терпеноидных соединений из хвойных является газожидкостная и адсорбционная хроматография. Миллс [60] использовал ГЖХ для прямого определения некоторых нейтральных соединений в живицах лиственниц. Методом ГЖХ идентифицируют моно- и сесквитерпеноиды и их кислородсодержащие производные [42, 44, 61]. Разделение суммы нейтральных компонентов живиц или экстрактов проводят обычно хроматографией на оксиде алюминия или силикагеле. При этом, в соответствии с полярностью, получают фракции углеводородов, карбонильных соединений, спиртов и т. д., последующий анализ и разделение которых проводят с использованием как хроматографических, так и других приемов. Основную трудность для разделения представляют монофункциональные кислородсодержащие нейтральные соединения. Их можно разбить на пять групп — оксиды, альдегиды, сложные эфиры смоляных кислот, неацетилирующиеся и ацетилирующиеся спирты. Содержание некоторых из этих групп в живицах может быть очень незначительным и они могут теряться при хроматографическом выделении основных компонентов.

При сравнительном изучении состава живиц была разработана [62] схема группового разделения терпеноидов, позволяющая унифицировать их анализ и определить состав каждой группы родственных компонентов, даже при малых содержаниях (схема 1). Она основана на сочетании химических превращений, общих для

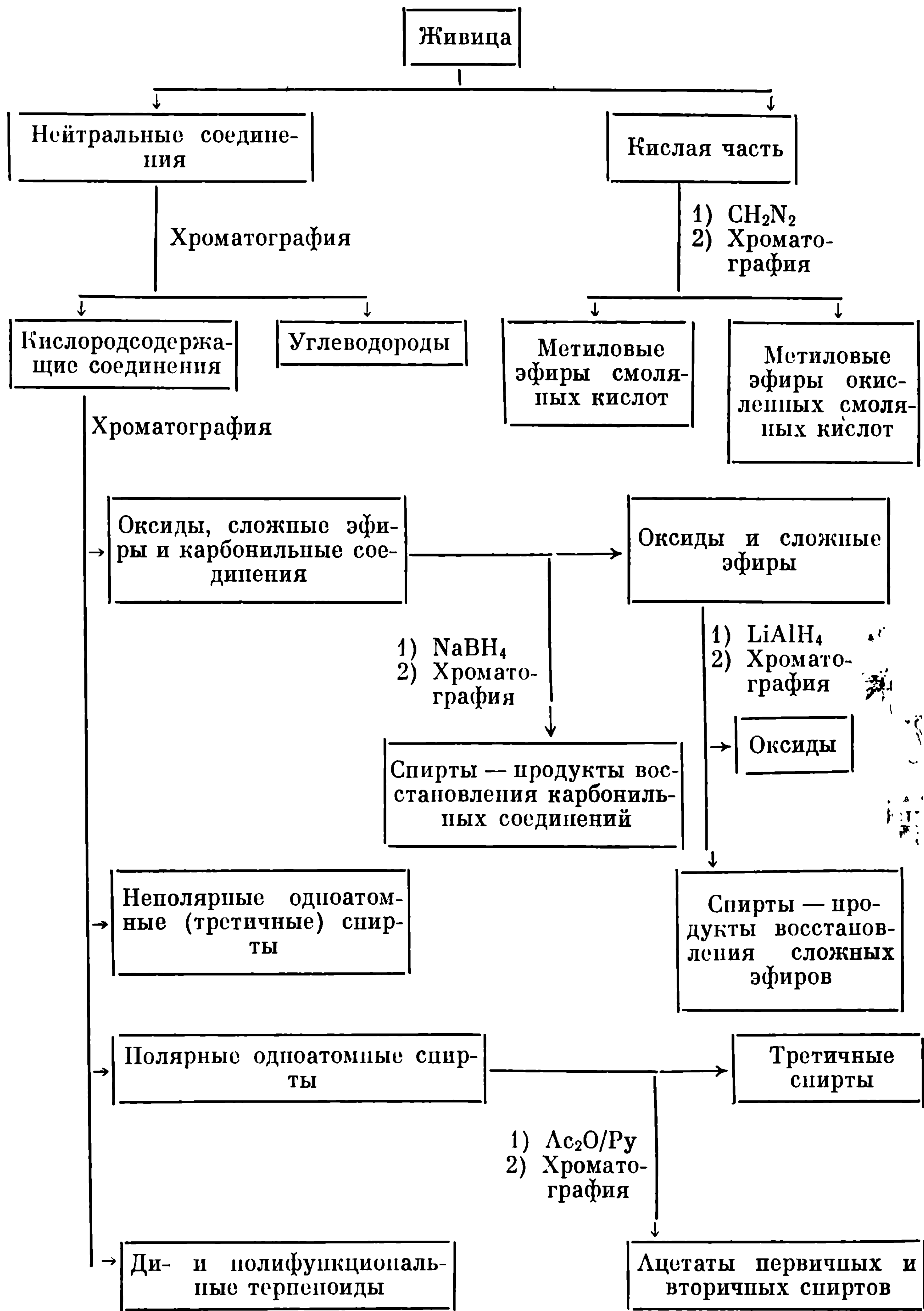


Схема 1. Групповое разделение живиц хвойных.

данных групп, и хроматографических методов. Непосредственное выделение групп родственных соединений из живиц без использования хроматографии описано авторами работ [63, 64], получившими сумму альдегидов исследованных живиц с помощью реактива Жирара [65]. Такой прием заслуживает внимания, хотя широко в настоящее время не применяется. Дитерпеновые альдегиды очень склонны к аутоокислению, поэтому уменьшение числа стадий их выделения представляется вполне целесообразным. Однако пока нет данных о степени полноты извлечения дитерпеновых альдегидов реактивом Жирара и о возможности использования этого метода для их количественного определения.

В качестве наиболее эффективных и обычно применяемых адсорбентов для колоночной или препаративной тонкослойной хроматографии используются силикагель и он же с 5%-ной добавкой нитрата серебра. Применение последнего позволяет отделять сумму алканов от терпеновых углеводородов [66], разделять сложные смеси близких или изомерных терпеноидов разных типов. Осложнения могут возникать при работе с веществами, склонными к изомеризации под действием этих сорбентов.

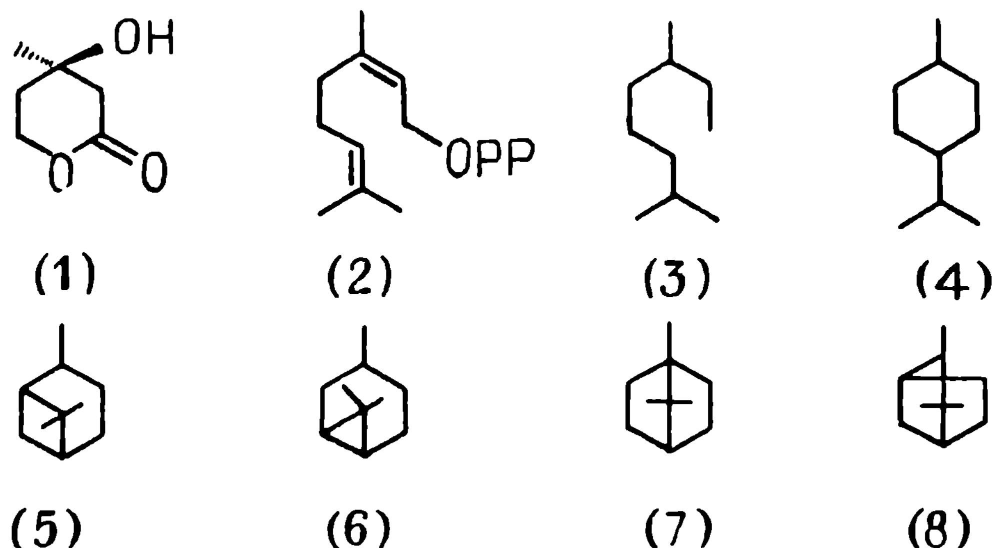
Исследование получаемых индивидуальных терпеноидов проводят с использованием всего арсенала спектральных методов: ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа. Обычным является проведение химической корреляции с соединениями, строение и стереохимия которых надежно доказаны. Активное использование спектроскопии ЯМР^{13}С, по применению которой для природных соединений появился даже специальный обзор [67], нередко приводит к быстрому получению нужных результатов.

Число новых терпеноидов хвойных постоянно растет, и это связано прежде всего с повышением методического уровня исследований. Если среди монотерпеноидов, рассмотренных в следующем разделе, такие соединения немногочисленны, то успехи изучения сескви- и дитерпеноидов всецело обусловливаются новыми экспериментальными возможностями, появившимися в последние два десятилетия.

МОНОТЕРПЕНОИДЫ

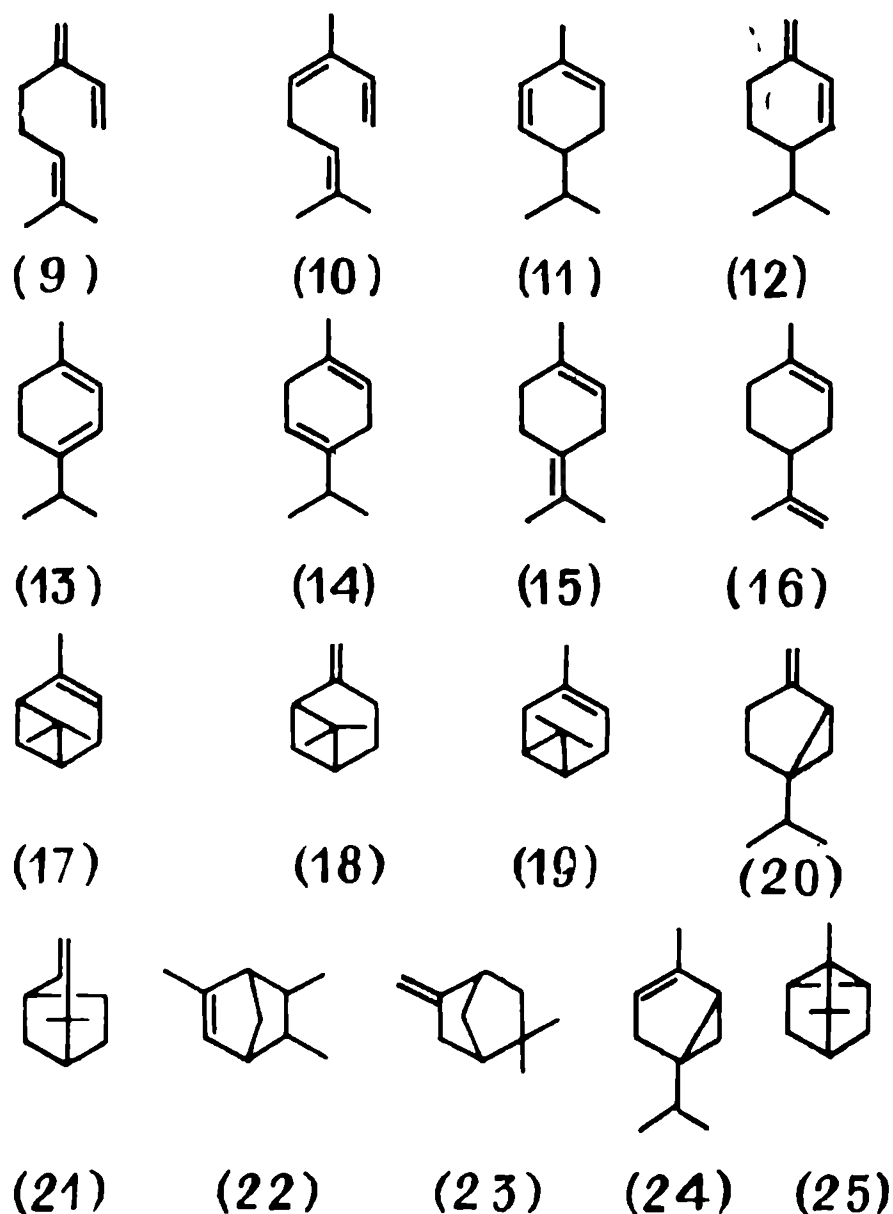
Монотерпеновые соединения ($C_{10}H_{15}$) входят в состав летучей части живиц хвойных. Содержание и состав летучих веществ (скипидаров) зависят от способа получения живиц, природы, возраста и места произрастания дерева, климата.

Монотерпеноиды в растениях синтезируются по известной схеме [68—70] из лактона (+)-мевалоновой кислоты (1) через геранилпирофосфат (2). Монотерпеновые соединения, найденные в живицах хвойных растений семейства Pinaceae, принадлежат к следующим основным структурным типам: 2, 6-диметилоктана (3), *n*-ментана (4), пинана (5), карана (6), борнана (7) и камфана (8).



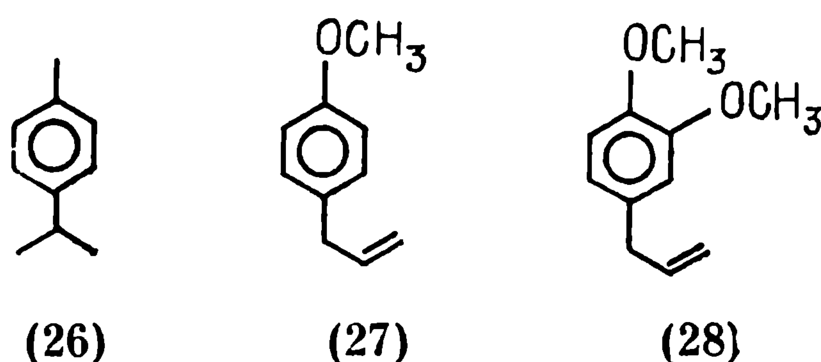
Изучению монотерпеноидов живиц хвойных растений посвящено большое число работ, среди которых наибольший интерес представляют исследования [42, 71—74].

Исследования показали, что в живицах хвойных семейства Pinaceae содержатся следующие монотерпеновые углеводороды: ациклические — мирцен (**9**), оцимен (**10**); моноциклические — α-фелландрен (**11**), β-фелландрен (**12**), α-терпинен (**13**), γ-терпинен (**14**), терпинолен (**15**), лимонен (**16**); бициклические — α-пинен (**17**), β-пинен (**18**), Δ^3-карен (**19**), сабинен (**20**), камфен (**21**), сантен (**22**), фенхен (**23**), α-туйен (**24**); трициклический углеводород — трициклен (**25**).



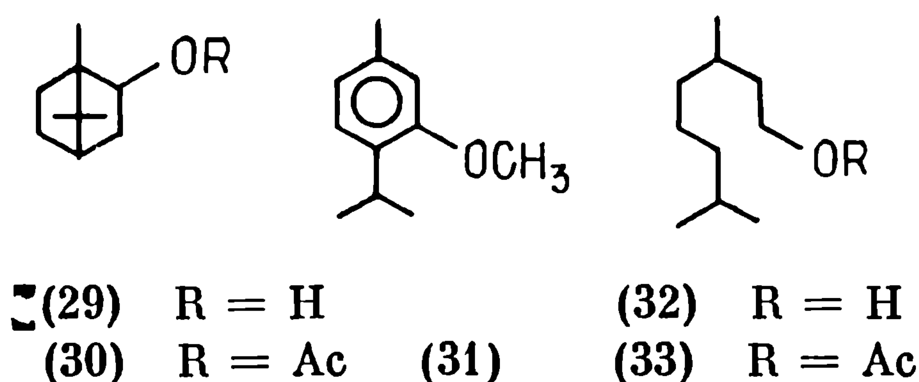
Известны живичные скипидары, состоящие почти из одного компонента. Например, сосна мягкоигольчатая (*Pinus muricata* D. Don.) и сосна алепская (*Pinus halepensis* Mill.) содержат α-пинен (95—99%), сосна песчаная (*Pinus clousa* Chapm.) — β-пинен (75%), сосна скрученная (*Pinus contorta* Dougl.) — β-феллан-

дрен (96%) и сосна Сабина (*Pinus sabiniana* D.) — *н*-гептан (95%) [42]. В летучей части живиц отдельных видов хвойных найдены соединения, принадлежащие к другим классам: ароматические — *п*-цимол (26), метилхавикол (27), метилэвгенол (28); парафиновые — *н*-гептан и *н*-ундекан. Исчерпывающие сведения по составу живиц 94 видов сосен (род *Pinus L.*), распространенных в



(26) (27) (28)

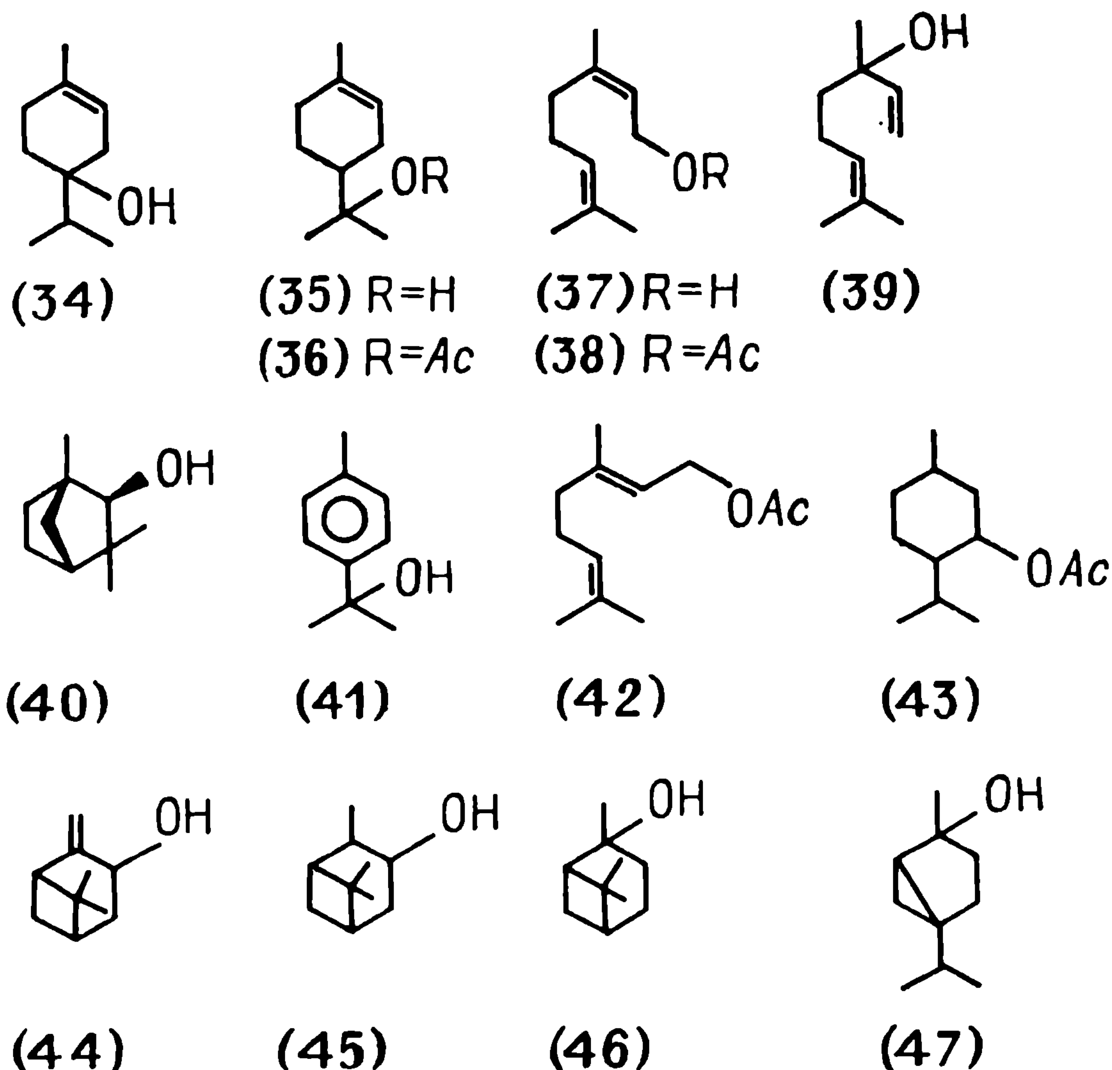
Америке, тропических странах, Европе и Азии, даны в работе [42]. В живицах большинства изученных видов сосен из монотерпеновых углеводородов доминируют α- и β-пинены, Δ^3-карен является основным компонентом монотерпенов живиц *Pinus albicoulis*, *P. longifolia* R., *P. ponderosa* L. Лимонен преобладает в монотерпеновых фракциях живиц семи видов сосен. Заварин с сотр. [71, 72] исследовали состав монотерпеновых углеводородов живиц семнадцати видов *Abies*. Во всех изученных живицах пихт α- и β-пинены, β-фелландрен являются основными компонентами, а мирцен и терпинолен — сопутствующими. Сантен, трициклен, сабинен и α-фелландрен найдены в незначительных количествах. В живицах девяти видов североамериканских пихт Заварин идентифицировал 12 монотерпеновых углеводородов и 10 кислородсодержащих монотерпеноидов. В качестве основных компонентов среди последних найдены: борнеол (29), борнилацетат (30), метиловый эфир тимола (31), цитронеллол (32) и цитронеллилацетат (33).



(29) R = H (32) R = H
(30) R = Ac (31) (33) R = Ac

Состав кислородсодержащих монотерпеноидов живиц хвойных растений более разнообразен, чем монотерпеновых углеводородов. Во фракциях кислородсодержащих монотерпеноидов *Abies sibirica*, *Pinus sibirica*, *Larix sibirica*, *Pinus pallasiana* и пяти подвидов *Pinus silvestris* авторы [75] идентифицировали 14 соединений. При изучении состава живиц хвойных растений Сибири, Дальнего Востока и Кавказа авторы [76—85] выделили и идентифицировали 18 кислородсодержащих монотерпеноидов: терпинеол-4 (34), α-терпинеол (35), гераниол (37), линалоол (39), борнеол (29), β-фенхол (40), α-терпенилацетат (36), геранилацетат (38), метил-

эвгенол (28), метилхавикол (27), *n*-цимен-8-ол (41), нерилацетат (42), ментилацетат (43), пинокарвеол (44), пинокамфеол (45), пинан-1-ол (46), сабиненгидрат (47). Из этих соединений наиболее распространенными являются линалоол, гераниол, геранилацетат, α-терпинеол, борнеол и борнилацетат.



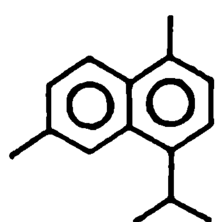
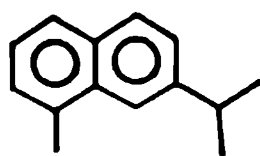
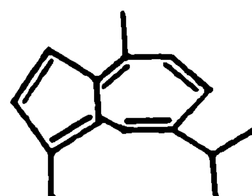
Живицы всех видов хвойных содержат α-терпинол, причем он доминирует в кислородсодержащих монотерпеновых фракциях многих видов — *Pinus silvestris*, *P. Kochiana*, *P. koraiensis*, *P. pumila*, *Picea obovata*, *P. koraiensis* и *P. glehnii*. У живиц всех видов пихт, произрастающих в СССР [75, 78, 79], за исключением *Abies gracilis*, в которой преобладает α-терпенилацетат [79], более четко выражена склонность к накоплению борнилацетата.

СЕСКВИТЕРПЕНОИДЫ

В хвойных растениях семейства Pinaceae сесквитерпены ($C_{15}H_{24}$) и их кислородсодержащие производные найдены в нейтральной части живиц, в экстрактивных веществах хвои и древесины. Сесквитерпены в живицах и эфирных маслах содержатся в виде сложных смесей, и выделение этих соединений в чистом виде связано с большими трудностями.

По химии сесквитерпеноидов и их выделению из растительного сырья опубликован ряд обзоров [86—90]. Сесквитерпены, обнаруженные в различных растениях, систематизированы в работах [91—94]. Семмлер [91] классифицировал сесквитерпены по числу колец, содержащихся в молекуле, аналогично классификации монотерпеновых соединений. Систематика Ружички [92] позволяет точнее отнести соединения к различным структурным

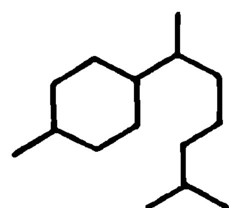
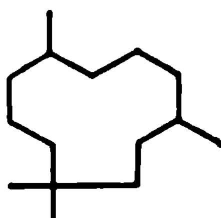
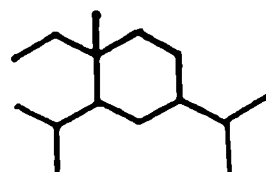
типам на основе дегидрирования в ароматические углеводороды например: кадалиновый тип (48), эвдалиновый (49), *S*-гвайазуленовый (50) и др.

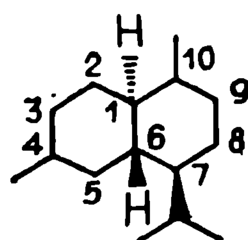
(48) (49) (50)

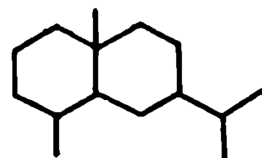
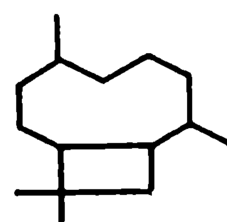
Однако метод дегидрирования применим только к соединениям с гидроароматическим скелетом. Его недостатком является низкий выход ароматического углеводорода, высокая температура реакции, часто вызывающая отщепление алкильных групп [95, 96], перегруппировки [97], изменение величины циклов [98], расщепление и образование новых циклов [96, 99, 100].

Более совершенна классификация Шорма, Героута и Пливы [94], в основу которой положены углеродные скелеты соответствующих насыщенных терпеновых углеводородов. Согласно структуре насыщенного углеводородного скелета, сесквитерпеновые соединения подразделяются на типы: бизаболана (51), гумулана (52), элемана (53), кадинана (54), селинана (55), кариофиллана (56) и др. По мере накопления сведений о новых соединениях происходило расширение и углубление этой классификации.

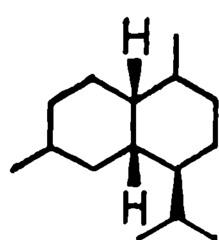
(51) (52) (53)

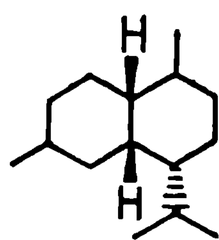


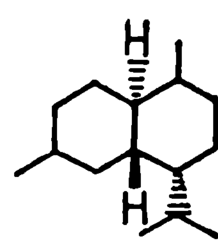



(54) (55) (56)

В настоящее время при отнесении сесквитерпена к определенному типу учитывается не только скелет, но и стереохимия соединения. Например, бициклические кадинановые соединения типа муролана (57), аморфана (58) и булгарана (59) отличаются конфигурацией атомов C_1, C_6 и C_7 [101]. Согласно этой клас-





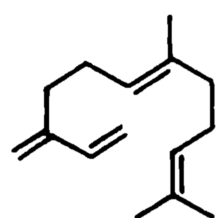


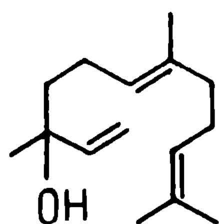
(57) (58) (59)

сификации известно около 300 различных углеродных скелетов сесквитерпеноидов. В последнее время ряд исследователей пользуется классификацией на основе гипотетических схем биосинтеза сесквитерпенов [68, 102], что позволяет объединять близкие структурные типы в биогенетические группы. В хвойных растениях семейства Pinaceae обнаружены представители сесквитерпеноидов, относящихся к ациклическим, моно-, би-, три и тетрациклическим соединениям.

Ациклические соединения

В живицах хвойных семейства Pinaceae из ациклических сесквитерпеноидов найдены β-фарнезен (**60**) и неролидол (**61**). Фарнезен ранее обнаружен в эфирных маслах хмеля и других растений. Он содержится в сесквитерпеновых фракциях живиц *Pinus cembra*, *P. pumila*, *Picea ajanensis*, *P. koraiensis* и *P. glehnii* [62, 103, 104]. Неролидол (**61**) выделен из живиц *Pinus koraiensis*, *Abies sibirica*, *A. gracilis*, *Picea koraiensis* [79, 84, 104].

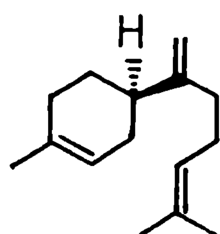

(**60**)



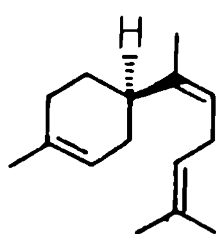
(**61**)

Моноциклические соединения

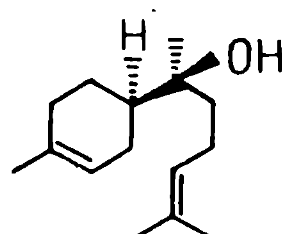
Группа бизаболана. Моноциклический сесквитерпен β-бизаболен (**62**) содержится почти во всех хвойных. Его изомер α-бизаболен (**63**) был выделен из живицы *Pinus pumila* [103], а γ-бизаболен (**65**) получен из *Abies nephrolepis* [105]. Соответствующий им спирт бизаболол (**64**) встречается преимущественно в кедрах и пихтах [62, 79, 103]. Первые данные о структуре бизаболена были получены авторами [106, 107]. Позднее установлено строение β-бизаболена [108]. Этот углеводород под действием газообразного хлористого водорода образует характерный кристаллический тригидрохлорид, благодаря этому свойству бизаболен обнаружен во многих эфирных маслах [52].



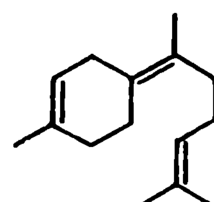
(**62**)



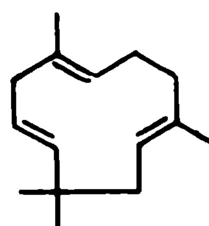
(**63**)

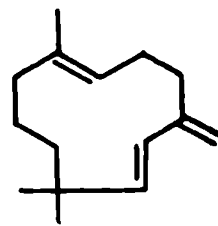


(**64**)

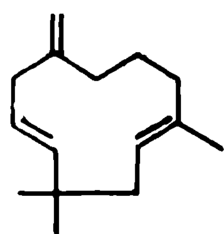

(**65**)

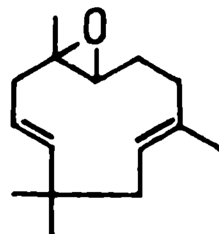
Группа гумулана. Моноциклические углеводороды с одиннадцатичленным циклом α- (**66**) и γ-гумулены (**67**) найдены в нескольких видах *Abies* [41, 44]. Структура γ-гумулена (**67**) предложена Завариным на осно-


(**66**)


(**67**)

вании каталитического гидрирования и спектральных данных (ИК-, УФ- и ПМР-спектров). Строение α-гумулена (66) изучалось рядом исследователей. Окончательно его структура установлена [109] с помощью рентгеноструктурного анализа аддукта α-гумулена с азотнокислым серебром. Все три двойные связи в углеводороде имеют *транс*-конфигурацию. α-Гумулен (66) неустойчив, он легко изомеризуется на оксиде алюминия в изомер с экзометиленовой двойной связью — β-гумулен (68), а при окислении кислородом воздуха дает эпоксид (69) [110].

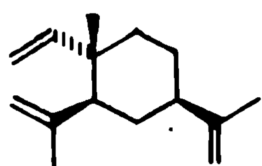

(68)

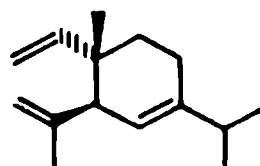


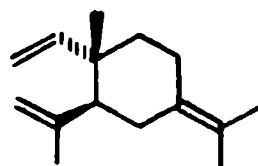
(69)

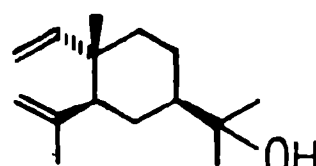
α-Гумулен присутствует в живицах многих видов отечественных хвойных [104], он в значительных количествах найден в сесквитерпеновых фракциях живиц *Abies sibirica*, *Larix sibirica*, *Picea ajanensis*, *P. koraiensis*. Гумулен-эпоксид (69) найден среди кислородсодержащих соединений живицы *Pinus funebris* [111].

Группа элемана. Соединения с элемановым углеродным скелетом можно разделить на две стереохимические подгруппы: собственно элемановая, к которой относятся β- (70), δ- (71) и γ- (72) элемены, элемол (73) и шиобунон (74) [112], и эпиэлемановая (75). Из соединений типа эпиэлемана описаны два — эпишиобунон (76) [112) и эпиэлемол (77) [113], последний выделен из живицы *Pinus sibirica*.

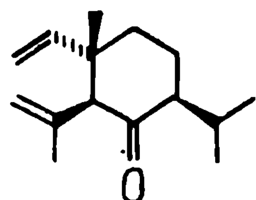

(70)


(71)

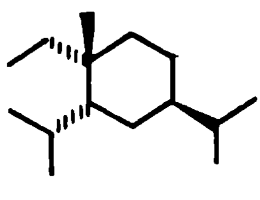

(72)

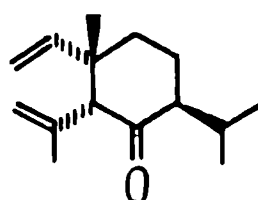


(73)

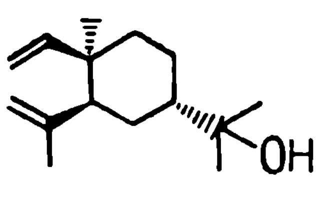


(74)


(75)

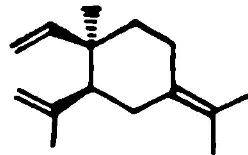


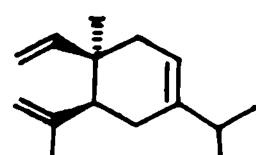
(76)

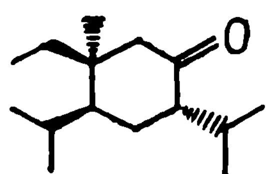


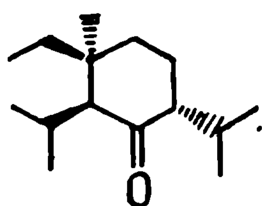
(77)

Углеводороды β- (70) и δ-элемены (71) найдены Завариным [44] почти во всех исследованных им живицах рода *Abies*. Структуры этих углеводородов установлены озонированием исходных соединений и их частично гидрированных производных [114—118]. Позднее β- и γ-элемены выделены из живиц отечественных хвойных [83, 84]. γ-Элеменом (72) особенно богаты лиственницы *Larix cajanderi*, *L. sibirica* и *L. Gmelini*. Структура эпиэлемола установлена на основании спектральных данных и результатов изучения продуктов реакции дегидратации. При дегидратации (+)-эпиэлемола (77) хлористым тионилом по-


(78)


(79)

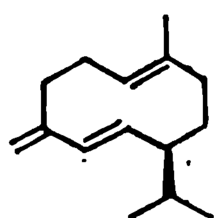




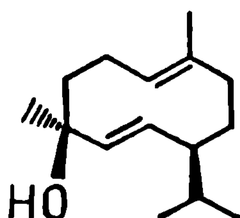
(80) (81)

лучен (+)-эпиэлемен (78). Дегидратация спирта смесью уксусной и хлорной кислот приводит к образованию ε-эпиэлемена (79). Абсолютная конфигурация (+)-эпиэлемола (77) установлена с помощью дисперсии оптического вращения и кругового дихроизма кетонов (80) и (81), синтезированных из эпиэлемола [113].

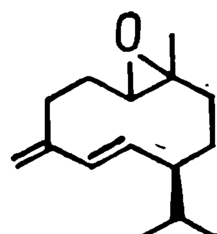
Группа гермакрана. В живицах хвойных найдены два соединения этой группы — гермакрен *D* (82) и 5*S*, 8*S*-гермакра-1*E*, 6*E*-диен-5-ол (83). Первое из них обнаружено в *Pinus kochiana* [119], *Larix kamtschatica* [120] и *L. leptolepis* [121], а второе — в живице *Picea ajanensis* [122]. Гермакрен *D* (82) ранее был выделен из эфирного масла *Pseudotsuga japonica* [123] и рассматривается как промежуточное соединение в схемах биогенеза терпеноидов кадалинового и бурбонанового типов. Так, при хроматографии на SiO_2 он изомеризуется в соединения, имеющие углеродные скелеты кадинана (54) и муролана (57). При этом не образуются соединения с селинановым углеродным скелетом (55), хотя последние являются основными продуктами при обработке эпоксида гермакрена *D* [84] уксусной кислотой [124]. Фотоциклизация гермакрена *D* (82) приводит к образованию β-бурбонена (85)



(82)

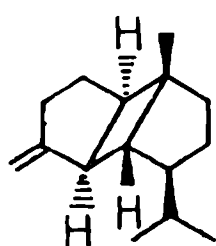


(83)

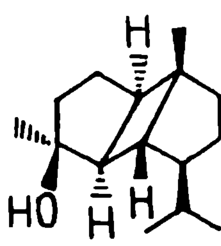


(84)

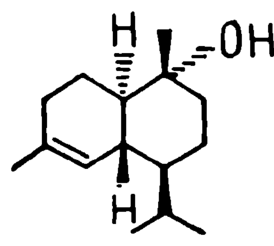
[123]. Аналогичный результат был получен при фотоциклизации 5*S*, 8*S*-гермакра-1*E*, 6*E*-диен-5-ола (83) [122], который нацело превращается в бурбонол (86). При взаимодействии спирта (83) с муравьиной кислотой образуются продукты трансаннулярной циклизации — формиаты α- (87) и Т-кадинола (88), а также γ- (89) и δ-кадинены (90) [122].



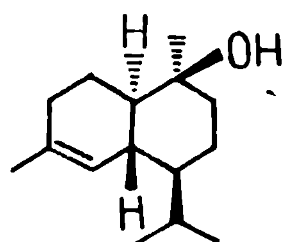
(85)



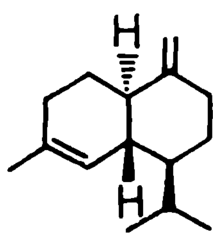
(86)



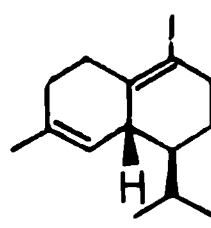
(87)



(88)



(89)

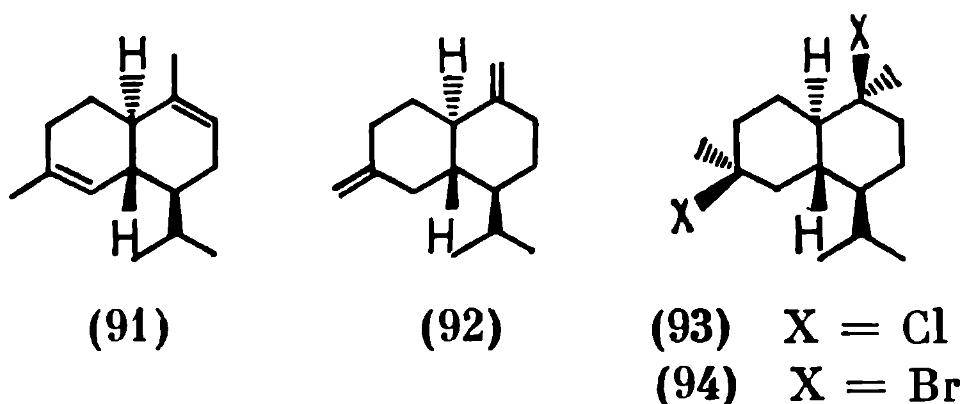


(90)

Интересно отметить, что 5*S*, 8*S*-гермакра-1*E*, 6*E*-диен-5-ол (83) в живице *Picea ajanensis* обнаружен вместе с кадинановыми спиртами α-кадинолом (87) и Т-кадинолом (88) [125]. В связи с этим циклизацию спирта (83) можно рассматривать как имитацию последней стадии биосинтеза кадинановых сесквитерпеноидов.

Бициклические соединения

Группа кадинана. Кадинановые углеводороды широко распространены в природе. В живицах хвойных растений встречаются четыре углеводорода — α- (91), γ- (89), δ- (90) и ε-кадинены (92), отличающиеся друг от друга лишь положением двойных связей атомов C_4 и C_{10}. В живице *Picea ajanensis* найдены спирты, принадлежащие к кадинановой группе: α-кадинол (87) и Т-кадинол (88) [125].



(91) (92) (93) X = Cl
(94) X = Br

Кадинановые соединения обладают некоторыми общими свойствами: каталитическое гидрирование приводит к получению одного и того же насыщенного углеводорода — кадинана (54) [94], при дегидрировании серой или селеном они дают кадалин (48) [92], а при насыщении их раствора газообразным хлористым водородом образуется дигидрохлорид (93) с $T_{пл}$ = 118°С [126]. Две группы авторов независимо установили абсолютную конфигурацию кадиненов. Изучению строения кадиненов посвящен ряд работ [127—129]. С помощью рентгеноструктурного анализа Ганик [127] показал, что дигидробромид кадинена (94) имеет *транс*-сочленение колец, три алкильные группы находятся в экваториальном положении, а оба атома брома аксиальны и расположены с одной стороны молекулы. Затем Сикора, Героут и Шорм [126] подтвердили абсолютную конфигурацию кадиненов, используя метод дисперсии оптического вращения. Абсолютная конфигурация кадиненов установлена также химическим методом [126]. Для деградации β-кадинена (95) и продуктов его озонолиза использовалась концентрированная азотная кислота. При этом из реакционной смеси авторы [126] выделили *D*- (+)-изопропилянтарную кислоту (96).

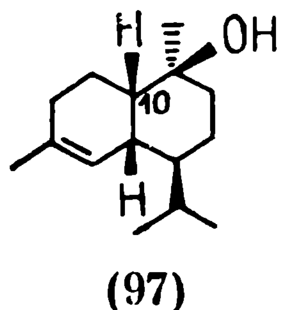


(95) (96)

Сесквитерпеновый спирт α-кадинол (87), выделенный из живицы *Picea ajanensis*, по физико-химическим константам и спектральным данным идентичен (—)-кадинолу, описанному чешскими

учепыми [130]. Спирт Т-кадинол (88) содержится в кислородсодержащей сесквитерпеновой фракции живицы *Picea ajanensis* в смеси с Т-мурололом (97) [125]. Разделить эту смесь представилось возможным препаративной тонкослойной хроматографией с обращенной фазой и адсорбционной хроматографией на силикагеле с 10% нитрата серебра. Ранее Эрдман с сотр. [131] из нейтральной части древесины нескольких видов растений — *Athrotaxis selaginoides*, *Athrotaxis cuppesseides* Don. и *Chamaecyparic pisifera* sieb. et Zucc.— выделили кристаллический спирт, который был назван «Х-кадинолом». Затем Вестфалт показал [132], что «Х-кадинол» представляет собой смесь Т-кадинола и Т-муролола.

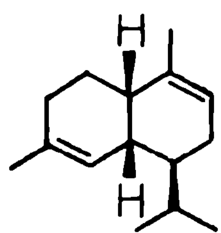
Структуры спиртов Т-кадинола и Т-муролола установлены Ченгом с сотр. [133] на основании анализа их ПМР-спектров. Характер сигналов для олефиновых протонов в ПМР-спектрах этих спиртов (синглет для Т-кадинола и дублет для Т-муролола) позволил авторам сделать заключение о наличии *транс*- и *цис*-сочленений циклов в молекулах Т-кадинола (88) и Т-муролола (97).



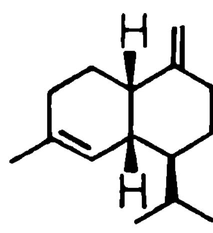
(97)

Отсутствие экзоциклической двойной связи в углеводородах, полученных при дегидратации обоих спиртов с тионилхлоридом в пиридине, подтверждает аксиальный характер гидроксильных групп в исходных соединениях и свидетельствует, что Т-кадинол (88) и Т-муролол (97) являются эпимерами по атому C_{10}. Позднее Норин с сотр. [134] методом ПМР изучили конфигурацию и конформации α- и Т-кадинолов, Т-муролола.

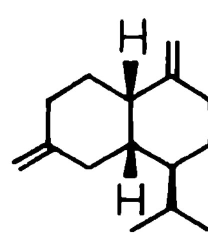
Группа муролана. Впервые сесквитерпеновый углеводород «муролен» выделил Ашан в 1929 г. из промышленного экстракта сосновых пней [135]. Позднее было показано, что «муролен», выделенный Ашаном, является смесью изомерных углеводородов: α- (98), γ- (99) и ε-муроленов (100) [136, 137]. В 1960 г. Пентегова с сотр. обнаружили муроленовые углеводороды в живицах многих видов хвойных растений семейства Pinaceae [43, 79, 82—84, 138, 139]. Над изучением структуры α- и γ-муроленов одновременно и независимо работали Героут с сотр. [136], Вестфелт [137, 140] и Пентегова с сотр. [141, 142]. Эти три группы исследователей различными путями пришли к одним и тем же структурам для α- (98) и γ-муроленов (99). Исследуя высококипящие нейтральные вещества древесины *Pinus silvestris*, Вестфелт [143, 144] установил идентичность ε-муролена с углеводородом, выделенным авторами [126] и названным ими ошибочно ε-кадиненом. Вестфелтом было показано, что мурулены (98)—(100) имеют *цис*-



(98)



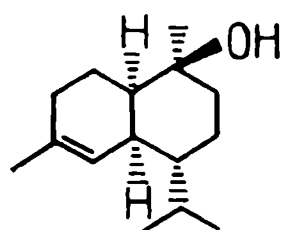
(99)



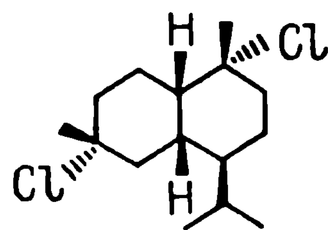
(100)

сочленение колец и являются эпимерами кадиненов (89)—(92) по C_1.

В живицах хвойных муролены содержатся в различных энантиомерных формах [139, 141, 142]. Выделенные из живицы *Pinus sibirica* (+)-α- и (+)- γ-муролены являются оптическими антиподами (—)-α-, (—)- γ-муроленов живицы *Pinus silvestris*. Кроме углеводородов в живицах хвойных растений найдены два спирта муроланового типа — δ-кадинол (101) и Т-муролол (97). δ-Кадинол является одним из наиболее распространенных в природе сесквитерпеновых спиртов. Впервые δ-кадинол выделен авторами [145]. В зависимости от методов исследования предполагали различные варианты структур для δ-кадинола [146]. Методом рентгеноструктурного анализа и спектроскопии ЯМР ^{13}C [147, 148] подтверждена структура (101) для этого спирта, предложенная ранее Девом [149]. Конформация δ-кадинола в растворе изучена методом ЯМР ^{13}C [147]. Конформация Т-муролола (97) определена по данным ПМР с использованием реагента сдвига. Общим свойством всех вышеперечисленных муролановых соединений является образование под действием хлористого водорода двух дигидрохлоридов — муролендигидрохлорида (102) с $T_{пл}$ = 86°C и кадинендигидрохлорида (93) с $T_{пл}$ = 110°C. Строение обоих дигидрохлоридов установлено методом рентгеноструктурного анализа [129, 150, 151].

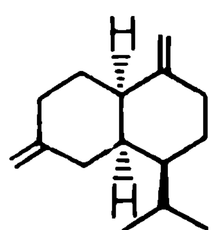


(101)

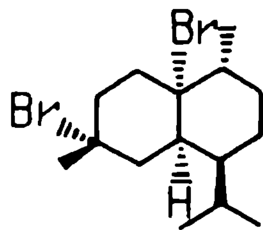


(102)

Группа булгарана. В живице *Larix sibirica* в следовых количествах содержится углеводород ε-булгарен (103) [83]. Впервые этот углеводород был выделен из эфирного масла мяты [101]. При обработке газообразным хлористым водородом ε-булгарена образуется дигидрохлорид, имеющий ту же точку плавления, что и дигидрохлорид (102), но дающий при сплавлении с последним депрессию температуры плавления. Рентгеноструктурный анализ дигидробромида ε-булгарена (104) показал, что присоединение галоидводородов к булгарену (103) протекает с перегруппировкой [152].

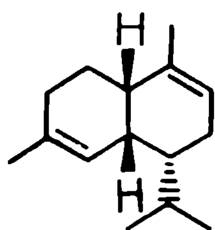


(103)

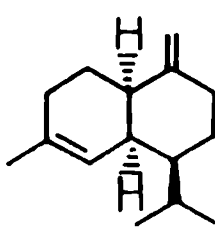


(104)

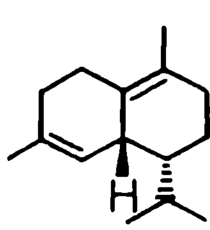
Группа аморфана. В настоящее время известно три углеводорода этой группы: α-(105), γ- (106) и δ-аморфены (107). Первым был выделен и изучен γ-аморфен (106) [153], два других углеводорода были получены при кислотной изомеризации α-илангена (108) [154]. Эти углеводороды при дегидрировании дают када-



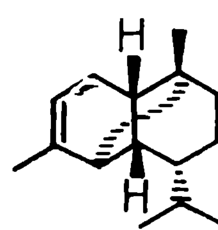
(105)



(106)



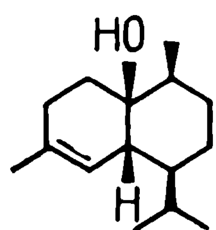
(107)



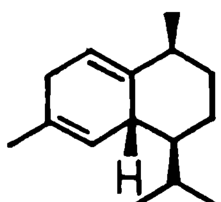
(108)

лин (48). Обработка аморфенов хлористоводородной кислотой не приводит к кристаллическим производным, что и отличает эти углеводороды от соединений трех других бициклических изомерных групп сесквитерпеноидов — кадинанов, муроланов и булгаранов. Методом газожидкостной хроматографии α- и γ-аморфены обнаружены в сесквитерпеновых фракциях нескольких видов хвойных [83].

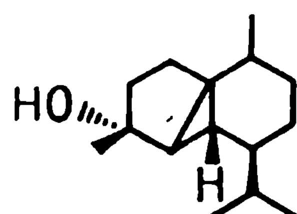
Эпикубенол, кубебол и эпикубебол. Бициклический спирт — эпикубенол (**109**) найден в живицах *Picea glehnii* и *P. koraiensis* [82, 84]. Ранее этот спирт был выделен из кубебового масла [155]. При дегидратации эпикубенол (**109**) дает единственный углеводород — α-кубенен (**110**) [155]. Это свойство эпикубенола использовано при его идентификации. Кроме эпикубенола в живицах *Picea glehnii* и *P. koraiensis* найдены два трициклических спирта: кубебол (**111**) и его эпимер — эпикубебол (**112**). Смесь спиртов (**111**)



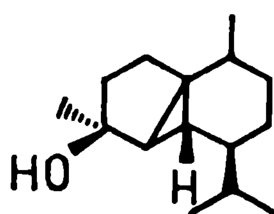
(**109**)



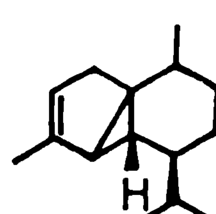
(**110**)



(**111**)



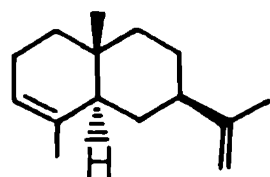
(**112**)



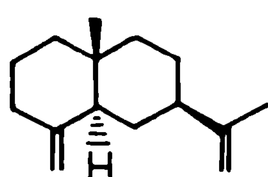
(**113**)

и (**112**) не удается разделить с помощью адсорбционной хроматографии на силикагеле. Дегидратация смеси этих спиртов [82] дает в качестве основного продукта (—)-δ-кадинен (**90**), который образуется также при изомеризации α-кубебена (**113**) [154].

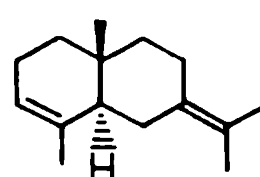
Группа селинана. Бициклические углеводороды α-(**114**), β- (**115**) и γ-селинены (**116**) найдены в живицах как отечественных хвойных [82, 121], так и в живицах некоторых видов североамериканских пихт [44]. Авторы [43] в живице *Pinus sibirica* обнаружили новый углеводород с селинановым скелетом — сибирен, которому сначала была приписана структура селина-4(14), 5-диена (**117**). Позже было установлено, что сибирен представляет собой селина-4(14), 6-диен (**118**) с *цис*-сочленением шестичленных циклов [156]. Сибирен обнаружен в живицах многих



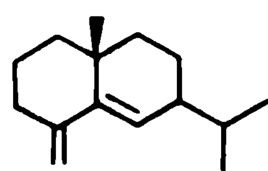
(114)

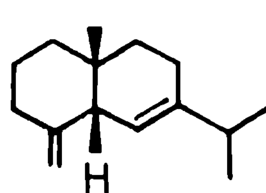


(115)



(116)

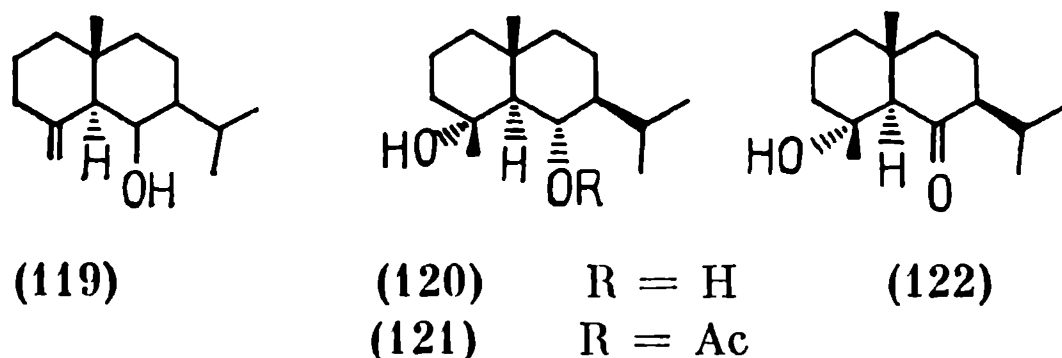

(117)



(118)

видов хвойных [82—85]. Стереохимия сесквитерпенов селинанового типа рассмотрена в работе [157], где показано, что все известные селинановые соединения имеют 10β-метильную и 7β-изопропильную группы. При каталитическом гидрировании селинены дают насыщенный углеводород селинан (55), дегидрирование их приводит к получению 4-метил-7-изопропилнафталина (49).

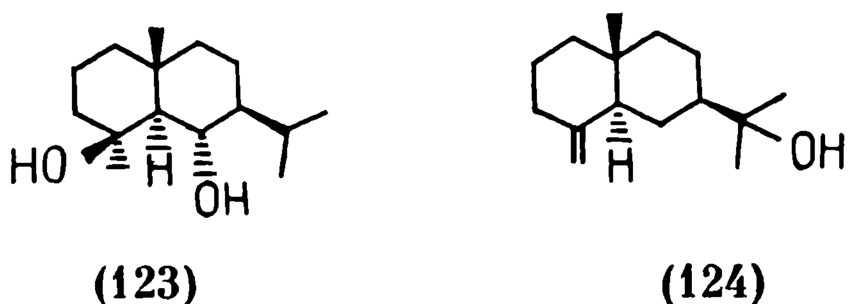
Кислородсодержащие селинановые сесквитерпеноиды также встречаются в хвойных растениях. Из живицы *Picea ajanensis* были выделены спирт юнеол (**119**) и новый сесквитерпеновый диол — аянол (**120**) [158]. Структура аянола определена на основании дегидрирования, окисления и анализа спектральных данных. При нагревании аянола с селеном получен эвдалин (49). Следовательно, диол имеет 4, 10-диметил-7-изопропилдекалиновый углеродный скелет. При ацетилировании соединения (**120**) получен моноацетат (**121**), а при окислении трехокисью хрома — оксикетон (**122**). Изучение свойств оксикетона (**122**) и анализ



(**119**) (**120**) R = H (**122**)
(**121**) R = Ac

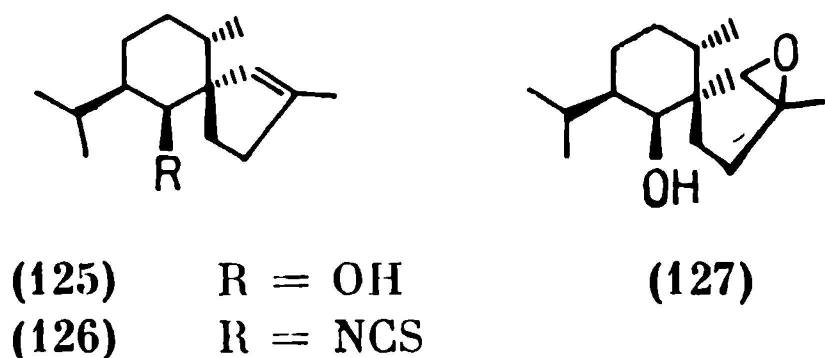
его кривых дисперсии оптического вращения и кругового дихроизма позволили установить, что аянол представляет собой селина-4α, 6α-диол (**120**).

В более поздней работе [159] показано, что третичная гидроксильная группа имеет β-конфигурацию, и аянол, таким образом, должен быть изображен формулой (**123**). В эфирных маслах некоторых видов елей Рудлов [160] идентифицировал селинановый спирт β-эвдесмол (**124**), затем его выделили из живиц *Abies sibirica*, *A. gracilis*, [79].



(**123**) (**124**)

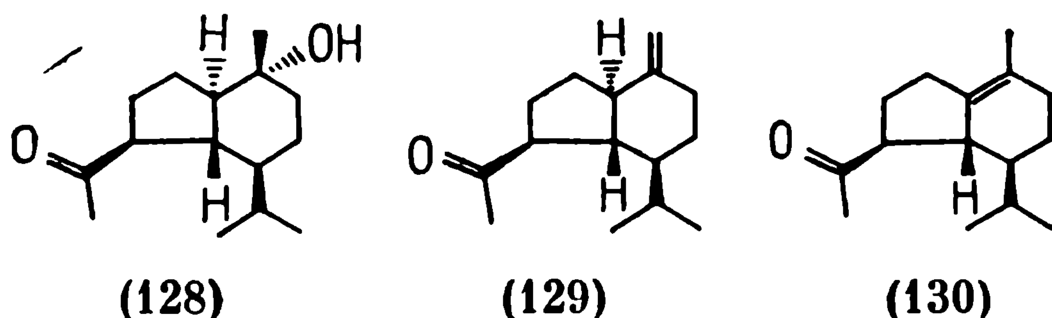
Глеенол. Бициклический спирт глеенол (**125**) является первым представителем из найденных в живицах хвойных сесквитерпеноидов нового структурного типа. Впервые соединение такого типа — производное (**126**) — обнаружено в морских организмах [161]. В отличие от других сесквитерпеноидов спиранового ряда с пяти- и шестичленными кольцами, изопропильная группа в глееноле (**125**) находится в шестичленном цикле. Для установления структуры глеенола проведено эпоксидирование его мононадфталевой кислотой.



(**125**) R = OH (**127**)
(**126**) R = NCS

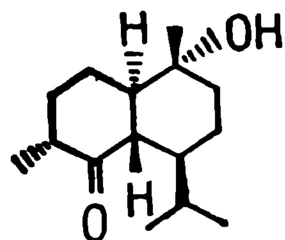
Рентгеноструктурный анализ полученного эпоксида (127) позволил установить строение и относительную конфигурацию молекулы спирта [162]. Глеенол выделен из живицы *Picea glehnii* [82].

Оплопанон. Сесквитерпеновый оксикетон — оплопанон (128) — является компонентом живицы *Picea ajanensis* [125]. При его дегидратации тионилхлоридом получены два ненасыщенных кетона (129) и (130), структуры которых доказаны с помощью спектраль-



(128) (129) (130)

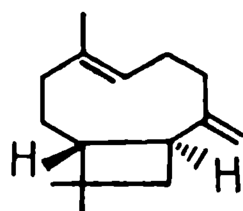
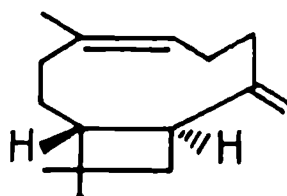
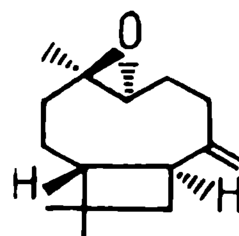
ных методов. Ранее оплопанон (128) был найден Такедой с сотр. в *Oplopanax japonicus* [163]. Для определения конфигурации оплопанона эти авторы синтезировали из него кетон (131), идентичный кетону, полученному Героутом с сотр. [126] из α-кадинола [164]. Оплопанон является первым представителем нового типа сесквитерпеновых соединений с модифицированным кадинановым углеродным скелетом.



(131)

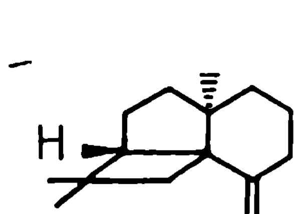
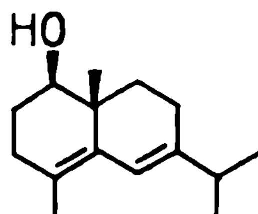
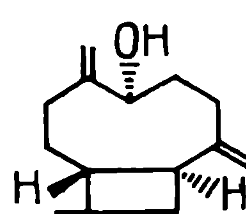
Группа кариофиллана. Бициклический сесквитерпен — кариофиллен (132) выделен [165] из живицы *Pinus martima* Poir. Авторы [44] обнаружили его в живицах многих видов пихт, причем в некоторых видах он является доминирующим компонентом. Например, в *Abies broxteata* Don. содержание кариофиллена 59%. Этот сесквитерпен входит в состав живиц практически всех видов лиственниц, кедров, елей и пихт, произрастающих на территории нашей страны. Он является основным компонентом сесквитерпеновых фракций живиц *Abies sibirica*, *Pinus koraiensis*, *P. cembra* и *P. sibirica*.

Структура кариофиллена установлена Бартоном с сотр. [166] к началу 50-х годов нашего столетия. Интерес к различным реакциям кариофиллена после этого возрос еще больше: перечень публикаций за последние 30 лет по химии кариофиллена и родственных соединений составляет более сотни наименований. Большой интерес химиков к кариофиллену вызван необычным строением этого углеводорода: наличием *транс*-двойной связи в девятичленном цикле и *транс*-сочленением нонанового и бутанового углеродных колец. В последние годы изучено взаимодействие кариофиллена (132) и некоторых его производных с мягкими электрофильными реагентами: реакции меркурирования — демеркурирования кариофиллена [167, 168], изокариофиллена (133) [169], 4, 5-эпоксипроизводных кариофиллена и изокариофиллена, в том числе и кариофиллен-α-оксида (134) [170], перегруппировка оксида (134) под действием трехфтористого бора [171].

(132) **(133)** **(134)**

Обнаружены интересные биомиметические превращения кариофилланового углеродного скелета: образование в ходе меркурирования кариофиллена углеводорода β-панасенсена (**135**) [168], который является основным компонентом масла женьшеня *Panax ginseng* C. A. Mayer [172], и превращение эпоксида (**134**) в селинадиенол (**136**) под действием суперкислот [173]. Кариофиллен-оксид (**134**) найден в живице *Abies sibirica*. Оксид (**134**) присутствует во многих эфирных маслах и в особенности в тех, где содержание кариофиллена значительно. Последнее обстоятельство может служить доводом в пользу того, что обнаруживаемый в растительных источниках оксид не всегда образуется ферментативным путем, поскольку кариофиллен (**132**) при стоянии на воздухе легко превращается в эпоксид (**134**) [174].

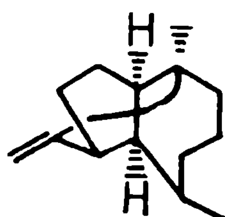
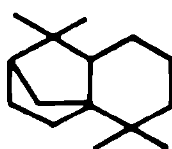
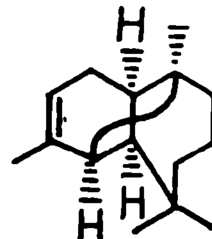




(135) **(136)** **(137)**

То же самое относится и к спирту α-бетуленолу (**137**), который вместе с эпоксидом выделен из живицы *Abies sibirica* и может образоваться из (**134**) при изомеризации последнего на сорбентах [175].

Трициклические соединения

Группа лонгифолана. Из этой группы сесквитерпеноидов в живицах хвойных найдены лонгифолен (**138**), изолонгифолен (**139**), α-лонгипинен (**140**) и спирт лонгиборнеол (**141**).

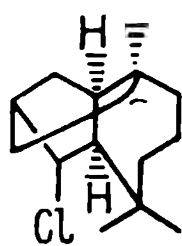




(138) **(139)** **(140)**

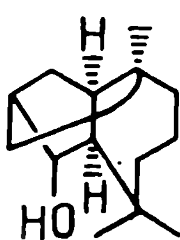
Лонгифолен впервые выделен Симонсеном из живицы *Pinus longifolia*, затем из *Pinus merkusii* [176, 177]. Авторы [165] нашли его во французском промышленном скипидаре (*Pinus maritima*), автор работы [42] — в скипидарах 24 видов сосен, распространенных в Америке, Японии, Китае и других странах. Лонгифолен (**138**) найден в живицах всех видов отечественных хвойных, при-

чем в некоторых видах его содержание в сесквитерпеновых фракциях живиц достигает 44% (например, *Larix sibirica*, *Pinus pumila* и *Picea obovata*).

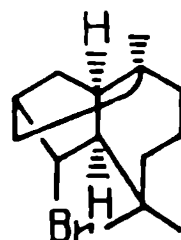
Лонгифолен исследован многими учеными [178—183]. Его структура была установлена при помощи химических (окисление хромовой кислотой, озонирование) и спектральных методов; окончательно этот вопрос решен проведением рентгеноструктурного исследования гидрохлорида лонгифолена [184]. Позднее Дев [185] получил данные, подтверждающие структуру лонгифолена (**138**) с помощью ЯМР. Химия лонгифолена подробно рассмотрена в обзорах [186, 187]. Два другие углеводорода — изолонгифолен (**139**) и α-лонгипинен (**140**) — в живицах хвойных содержатся в небольших количествах. α-Лонгипинен (**140**) ранее обнаружен в экстрактивных веществах древесины *Pinus silvestris* и шведском сульфатном терпентине [143, 144]. При обработке хлористым водородом лонгифолен и α-лонгипинен претерпевают перегруппировку в лонгиборнилхлорид (**141**). К лонгифолановой группе относится сесквитерпеновый спирт — лонгиборнеол (**142**). Он впер-



(141)



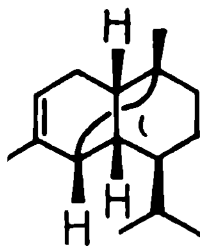
(142)



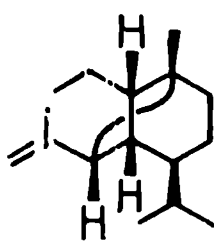
(143)

вые был получен синтетически из лонгиборнилбромида (**143**) [129]. Ацетат лонгиборнеола является одним из продуктов гидратации лонгифолена (**138**), [188].

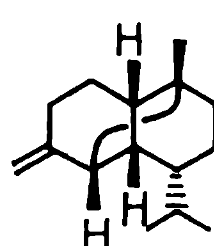
Иланген и копаен. В 1966 г. Вестфелт [143, 144] установил, что в экстрактивных веществах древесины *Pinus silvestris* и сульфатном скипидаре содержатся трициклические углеводороды α-копаен (**144**) и α-иланген (**108**), а также их изомеры β-копаен (**145**) и β-иланген (**146**). Строение копаена изучалось в течение



(144)



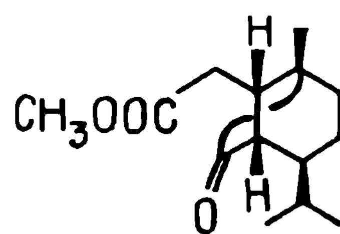
(145)



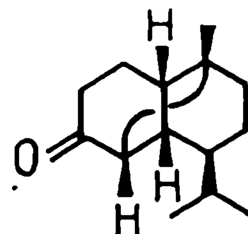
(146)

ряда лет несколькими учеными [189—192]. Майо [191] и Дев с соавт. [192] независимо друг от друга установили окончательную структуру и конфигурацию α-копаена (**144**). Эти авторы методом окислительной деструкции молекулы копаена получили кетоэфир (**147**), для которого доказали наличие циклобутанового кольца. Стереохимия копаена подтверждена его превращениями в соединения с установленной абсолютной конфигурацией: (—)-кадинендигидрохлорид (**93**) [191, 192] и муролендигидрохлорид (**102**) 137]. Другой углеводород — иланген, как показали авторы

[193, 194], является эпимером копаена по C_7. Структуры β-илангена (146) и β-копаена (145) предложены Вестфелтом [195]. Данные ИК- и ЯМР-спектров показали наличие в молекуле β-копаена экзометиленовой двойной связи.



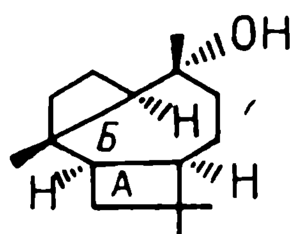
(147)



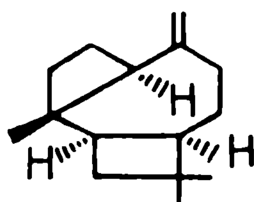
(148)

При озонировании β-копаена получен кетон (148). Строение β-илангена (146) подтверждено аналогичными реакциями.

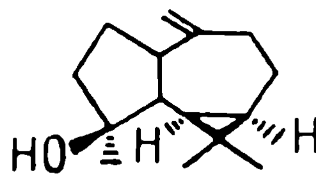
Корайол и спатчуленол. Трициклический сесквитерпеновый спирт с новым типом углеродного скелета — корайол (149) — найден в живицах *Pinus koraiensis* и *P. pumila* [196]. Структура и конфигурация корайола установлены рентгеноструктурным анализом. Дегидратация корайола приводит к образованию нового углеводорода, названного β-корайеном (150). Структура корайола (149) похожа на кариофиллановую (56), но в живице они образуются, по-видимому, различными путями. В корайоле (149) имеется *цис*-сочленение колец *А* и *Б*, а в кариофиллене и его производных — *транс*-сочленение.



(149)



(150)

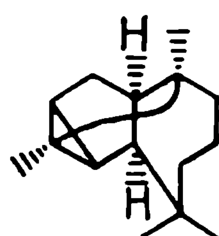


(151)

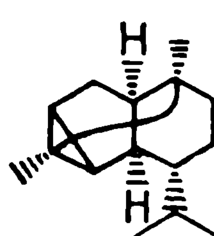
В живице *Picea ajanensis* найден трициклический спирт спатчуленол (151). Индивидуальность выделенного спирта подтверждена ИК- и ПМР-спектрами и температурой плавления 3,5-динитробензоата [125]. Структура спатчуленола (151) предложена авторами работы [197].

Тетрациклические соединения

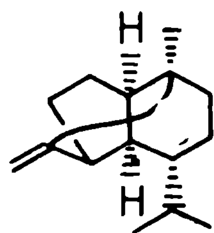
В смолах различных видов хвойных найдены лишь два представителя тетрациклических сесквитерпенов — лонгициклен (152) и циклосативен (153). Лонгициклен был выделен в 1963 г. из живицы индийского вида *Pinus longifolia* [198]. Позднее этот углеводород обнаружил Вестфелт [143, 144] в древесине *Pinus silvestris*. Структуру лонгициклена (152) предложили Найяк и Дев [198]. Другой тетрациклический углеводород — циклосативен (153)— выделили Смедман и Заварин [199] из *Abies magnifica* в 1968 г. и

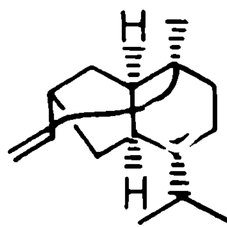


(152)



(153)



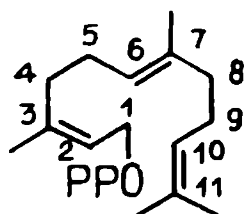


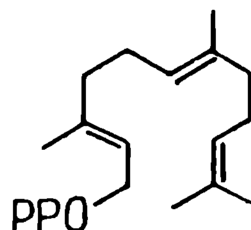
(154) **(155)**

установили, что он является родственным углеводороду сативену (**154**). Эти ученые показали, что циклосативен под действием ацетата меди и уксусной кислоты превращается в сативен (**154**) и изосативен (**155**). Структура циклосативена (**153**) подтверждена ИК-, ЯМР- и масс-спектрами.

* * *

Из приведенных данных следует, что в живицах растений семейства Pinaceae содержатся сесквитерпеноиды различных структурных и стереохимических типов. На основании общепринятых схем биогенеза [86, 102] сесквитерпены, найденные в живицах, можно объединить в пять биогенетических групп [200]. Предшественниками всех сесквитерпеновых соединений являются *цис-транс*-(**156**) и *транс-транс*-фарнезилпирофосфаты (**157**) (*ц-т*-ФПФ и *т-т*-ФПФ соответственно).





(156) **(157)**

Взаимосвязь структурных типов сесквитерпеноидов хвойных семейства Pinaceae и их происхождение обобщены на схеме 2.

ДИТЕРПЕНОИДЫ

Дитерпеновые соединения (дитерпены $C_{20}H_{34}$ и их кислородсодержащие производные) известны еще с прошлого века как компоненты смол хвойных растений. В последние 30 лет исследования этих соединений резко расширились и дитерпеноиды были найдены в представителях самых различных ботанических семейств. Ранние работы по дитерпеноидам упоминаются в монографиях Симонсена [200], Майо [52], Гильдмейстера [201] и Зандермана [202]. С 60-х годов нашего столетия выходят ежегодные обзоры Фуджиты [203] и Мак-Криндла [204].

В хвойных растениях семейства Pinaceae дитерпеноиды являются обычными составляющими живиц и экстрактивных веществ коры, хвои и древесины. Дитерпеноиды, в соответствии с

α, β, γ- Бизаболены
ar - Куркумен
α - Бизаболол
Бизаболандиол

а

ц-т-ФПФ

РРО

β-Фарнезен
Неролидол

в

т-т-ФПФ

б

Гермакрен D
Гермакрадиенол

α, γ, ε, δ-Кадинены
α, δ, Т-Кадинолы
α, γ, ε-Муролены
Т - Муролол
α, γ-Аморфены
ε - Булгарен
Каламенен
α - Калакорен

α, β - Копаены
α, β - Илангены

Гумулен

Кариофиллен
Кариофил-леноксид

β, γ, δ- Элемены
Эпиэлемен
Эпиэлемол

α, β- Селинены
Сибирен
β- Эвдесмол
Аянол

Корайол

α-Лонгипинен

Лонгициклен
Лонгиборнеол

Лонгифолен

Цедрол

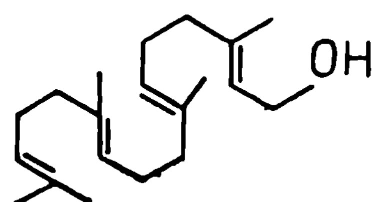
Циклосативен

Глеенол

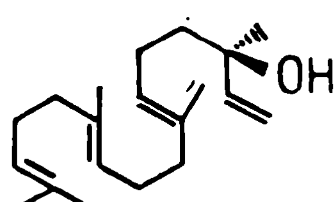
Кубебол
Эпикубебол

Схема 2. Возможные пути биогенеза сесквитерпеноидов хвойных растений семейства *Pinaceae*.
а — 1, 6-циклизация, б — 1, 10-циклизация, в — 1, 11-циклизация.

числом углеродных циклов в их молекулах, подразделяются на моно-, би-, три- и тетрациклические соединения. Для хвойных известны также два алифатических дитерпеноида — геранилгераниол (**158**) и гераниллиналоол (**159**), причем первый из них найден только в древесине *Pinus sibirica* [205]. (—)-Гераниллиналоол является минорным компонентом живицы некоторых видов елей [206].



(158)

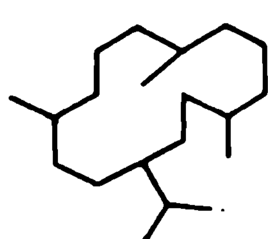


(159)

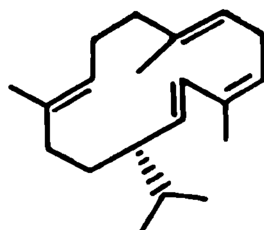
Цембрановые дитерпеноиды

Моноциклические дитерпеноиды живиц хвойных представлены соединениями с углеродным скелетом цембрана (1-изопропил-4, 8, 12-триметилциклотетрадекана) (**160**) — цембреном (**161**), изоцембреном (**162**), неоцембреном (**163**), изоцембролом (**164**) и 4-эпиизоцембролом (**165**). Наиболее богаты ими живицы сосен секции Cembrae подрода *Haploxylon*. В небольших количествах цембраноиды часто встречаются в живицах елей и лиственниц.

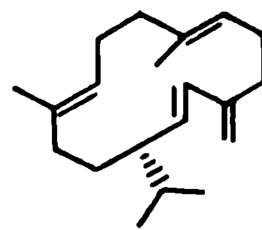
Цембрен (**161**) под разными названиями известен с 1926 г., когда это соединение впервые выделил Виенхауз [207] из бензольного экстракта коммерческой сосновой смолы. Под названием «тумбелен» он был описан Себе [208], выделившим цембрен из живицы *Pinus formosana*. Акиуоши [209] нашел его в живице *Pinus albicaulis*, а Хааген-Смит с сотр. [210] — в живице *Pinus thunbergii*. Обзор последующих работ по выделению цембрена (**161**) из живиц хвойных приводится в работах [42, 211, 212]. Содержание цембрена в живицах обычно невелико, но резко повышается в продуктах их переработки за счет дегидратации изоцемброла (**164**).



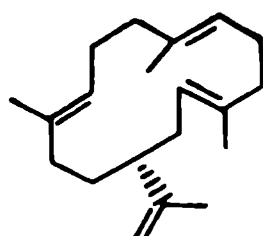
(160)



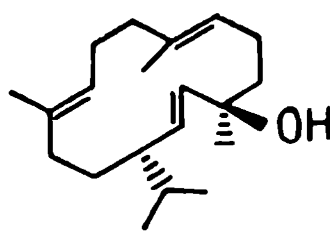
(161)



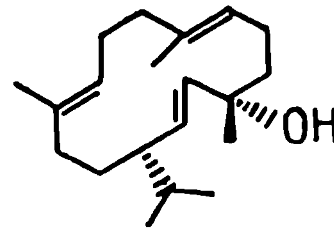
(162)



(163)



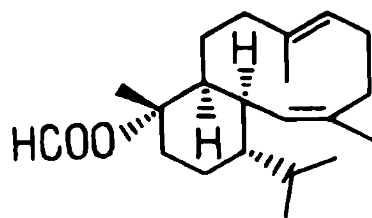
(164)



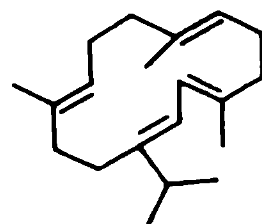
(165)

Ввиду широкой распространенности и сравнительной доступности цембрена (**161**) исследованы продукты его разнообразных

химических превращений — эпоксидирования [213, 214], расщепления хромовой кислотой [215], гидрирования [216], взаимодействия с двуокисью селена [217], синглетным кислородом [218], бромсукцинимидом [219, 220], циклизации под действием хлорной [221] и муравьиной кислот [222—224]. Интересно отметить, что в последнем случае получен среди других продуктов формиат (166) с эуницеллановым углеродным скелетом, характерным для ряда метаболитов морских организмов [225]. Под действием иода в четыреххлористом углероде цембрен (**161**) легко изомеризуется, давая смесь продуктов, основными среди которых являются три стереоизомерных углеводорода с общей формулой (**167**).



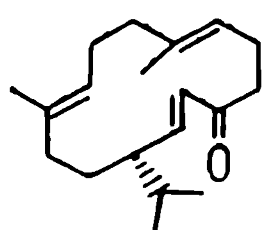
(166)


(167)

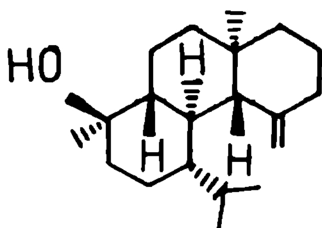
Под названием **α-, β- и γ-пинацены** углеводороды (**167**) выделены из нейтральной части живиц *Pinus sibirica* и *P. koraiensis* [226], полученной после отгонки ее летучей части. При повторном исследовании живицы *Pinus koraiensis* без использования жестких условий ее обработки было установлено, что эти углеводороды являются скорее всего вторичными продуктами, образующимися из цембрена или изоцембрена [46]. Стереохимия пинаценов (**167**), различающихся только конфигурацией двойных связей, входящих в сопряженную диеновую систему, установлена на основании химической корреляции с цембреном (**161**) [226] и с помощью анализа спектров ЯМР ^1H и ^{13}C [227]. Нативность этих соединений остается под вопросом и отвергать ее полностью нельзя, так как α-пинацен выделен [228] из экстракта морских кораллов.

Высокая стереоселективность окислительных превращений цембрена позволяет рассчитывать на этот цембраноид как на исходное сырье для синтеза биологически активных соединений, в частности ингибиторов роста растений [229]. Стерео- и региоспецифичность многих реакций цембрена (**161**) дает возможность осуществить направленные синтезы цембрановых производных, которые могут быть использованы для установления стереохимии природных цембраноидов [230].

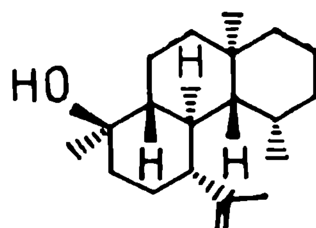
Изоцембрен (162) является компонентом живиц *Pinus sibirica* и *P. koraiensis* [231, 232]. Строение его доказано на основании спектральных данных и образования изоцембрена при дегидратации изоцемброла (**164**) [231]. Химические свойства этого углеводорода исследованы еще недостаточно. Описана его склонность к изомеризации в цембрен [231], к аутоокислению до норкетона (**168**) [232], циклизации до трициклических спиртов (**169**) и



(168)



(169)



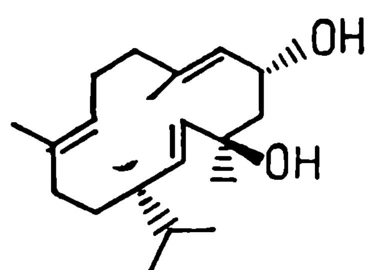
(170)

(170) [222]. Норкетон **(168)** выделен из нейтральной высококипящей части живицы *Pinus koraiensis* [46], но он является, скорее всего, вторичным продуктом, образующимся за счет аутоокисления изоцембрена. Этот же кетон может быть получен при окислении изоцембрена **(162)** перманганатом калия [46].

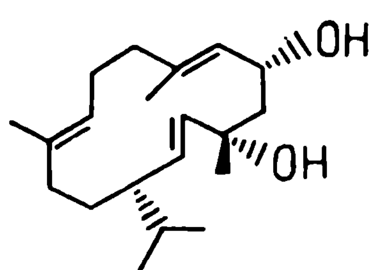
Неоцембрен (163) впервые выделен из живиц *Pinus koraiensis* и *Picea obovata* [233]. Позже он был найден в живице *Pinus sibirica* [216]. Как установлено [234], этот углеводород является следовым феромоном термитов. Химические превращения неоцембрена, кроме озонирования [234] и частичного гидрирования [216], не изучались. Строение соединения **(163)** установлено на основании спектральных данных и химической корреляцией с 2, 5-дигидроцембреном [233], таким же образом доказана и его стереохимия [216].

Точные количественные данные по содержанию цембрановых углеводородов в живицах хвойных приводятся лишь в одной работе [58], авторы которой с помощью газожидкостной хроматографии нашли содержание цембрена (26,9%), изоцембрена (15,6%) и неоцембрена (30,1%) в смеси дитерпеновых углеводородов *Pinus sibirica*, составляющей в свою очередь 1,2% от суммы всех углеводородов живицы.

Изоцемброл (164) является основным кислородсодержащим нейтральным дитерпеноидом в живицах *Pinus* секции Cembrae. Он присутствует в живицах нескольких видов елей и *Pinus funebris*. Под названием «тунбергол» этот спирт описан [235] как компонент живицы *Pseudotsuga menziessi* Mirb. Franco. Он выделен также из листьев табака [236] и морских кораллов [237]. Изоцемброл очень склонен к дегидратации, что следует учитывать при его выделении и идентификации [46]. Спирт **(164)** обладает ростингибирующей активностью по отношению к колеоптилям пшеницы [229], что сближает его с другими эндогенными регуляторами роста растений цембранового ряда — диолами **(171) и (172)**, выделенными из листьев табака [238].

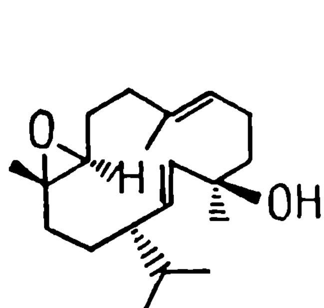


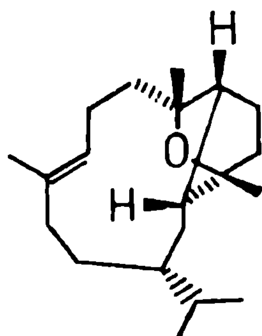
(171)

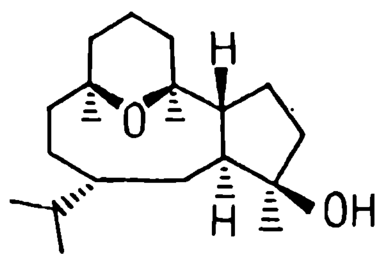


(172)

Химическая модификация изоцемброла представляет большой интерес ввиду проявляемого им рострегулирующего действия на растения. Одно из его производных — 11*S*, 12*S*-эпоксиизоцемброл **(173)**, обладающее высокой ростингибирующей активностью, выделено недавно [239] из живицы *Pinus sibirica*. Последний, как и изоцемброл, биосинтезируется в морских кораллах. Под названием «трохелиофорол» эпоксид описан [240] как компонент экстракта из мягкого коралла *Sarcophyton* sp. Для изоцемброла **(164)** исследованы продукты его фотоокисления [241, 242], эпоксидирования [239], взаимодействия с хлорной кислотой [221], оксимеркурирования — демеркурирования [243—245]. В последнем случае, помимо большой серии цембрановых оксидов и оксидо-







(173) **(174)** **(175)**

спиртов, получены два бициклоцембрановых производных (174) и (175) с новыми углеродными скелетами.

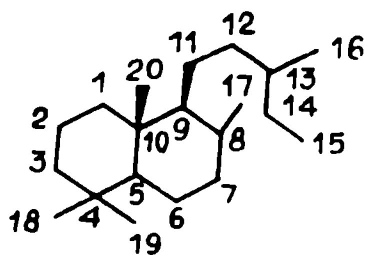
4-Эпиизоцемброл (165) впервые выделен из живиц *Pinus sibirica* и *P. koraiensis* [246]. Позже он был найден в *Pinus cembra*, *P. pumila*, *P. funebris*. 4-Эпиизоцемброл присутствует также в листьях табака [247] и морских кораллах [237]. Строение его доказано на основании спектральных данных и образования смеси цембрена (161) и изоцембрена (162) при дегидратации спирта (165) хлорокисью фосфора в пиридине [246]. 4-Эпиизоцемброл неотделим от изоцемброла (164) при хроматографии на обычных сорбентах (силикагель, оксид алюминия), но легко отделяется от последнего на силикагеле, импрегнированном нитратом серебра [246]. Это свойство значительно облегчает возможность идентификации 4-эпиизоцемброла в живицах или позволяет установить его отсутствие.

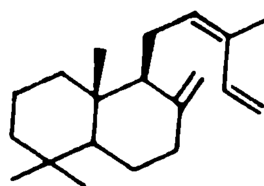
Химические превращения спирта (165), кроме дегидратации, не исследованы. В биотесте на колеоптилях пшеницы он проявляет ростингибирующую активность, как и изоцемброл [229].

Бициклические соединения

Бициклические соединения в живицах представлены лабданоидами — дитерпеноидами, имеющими углеродный скелет гипотетического углеводорода лабдана (176). По сравнению с цембраноидами они представлены значительно большим числом соединений и часто являются основными среди кислородсодержащих компонентов живиц. Целый ряд лабданоидов, выделенных из живиц хвойных, известен уже давно, имеющиеся данные по установлению их строения и исследованию химических превращений обобщены в обзорной работе [248].

Почти все лабданоиды живиц хвойных — кислородсодержащие соединения. Единственный углеводород — биформен (177) — выделен из живицы *Larix sibirica* [249]. Возможно, что в данном случае он является вторичным продуктом, образующимся за счет





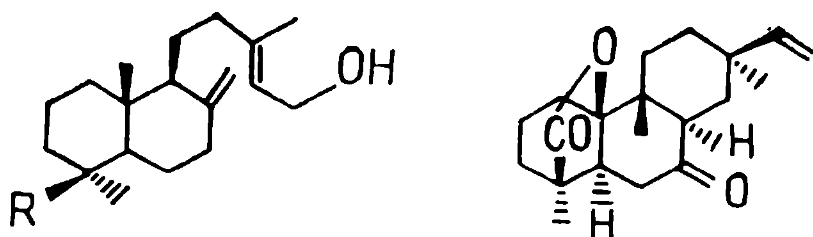
(176) **(177)**

дегидратации неустойчивых третичных спиртов лабданового ряда. Помимо нейтральных лабдановых производных, в живицах нередки карбоновые кислоты этого же типа, составляющие, как правило, небольшую часть от суммы других дитерпеновых кислот, имеющих трициклический углеродный скелет.

Для удобства рассмотрения лабданоидов они разбиты на три группы по характеру замещения в боковой цепи: лабд-13-еновые производные; лабданоиды с сопряженной диеновой системой в боковой цепи и, наконец, лабданоиды с кислородсодержащей функциональной группой при атоме C_{13}.

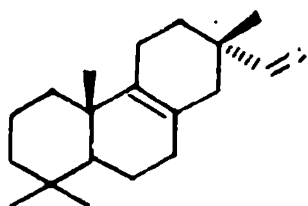
Лабд-13-еновые производные

Антикопалол. Биогенетическим предшественником всех лабдановых дитерпеноидов с C_{13}-двойной связью в боковой цепи является, по-видимому, простейший из них — антикопалол (13*E*-лабд-8(17), 13-диен-15-ол) (**178**) или его пирофосфат. Соединения этого ряда характеристичны для многих видов *Pinus* L. Все они, за одним исключением, имеют *транс*-конфигурацию двойной связи в боковой цепи.

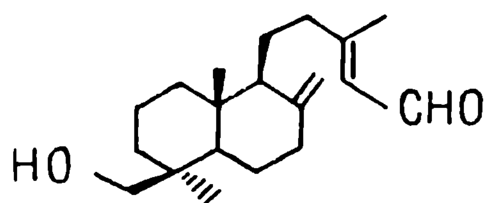


(**178**) $R = CH_3$ (**184**) $R = COOH$ (**179**)
(**180**) $R = CH_2OH$ (**185**) $R = COOCH_3$
(**182**) $R = CHO$

Антикопалол (**178**) является главным нейтральным кислородсодержащим дитерпеноидом живицы *Punus pumila*. В небольшом количестве он присутствует в живицах других видов *Pinus* L. секции Cembrae. Как природное соединение антикопалол (**178**) впервые описан авторами [250], выделившими его из смолы *Dacrydium kirkii*. Участие пирофосфатного эфира антикопалола в биосинтезе более сложных дитерпеноидов несомненно. В качестве примера можно привести данные работы [251], показавшие, что пирофосфат антикопалола является биогенетическим предшественником грибкового метаболита резенонлактона (**179**). В этой же связи делались попытки превратить антикопалол в три- и тетрациклические производные без участия ферментов (эксперименты in vitro). Так, авторы [252] нашли, что при нагревании антикопалола (**178**) при 50°C в водном растворе смеси сер-



(**181**)



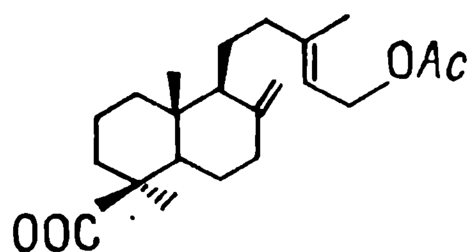
(**183**)

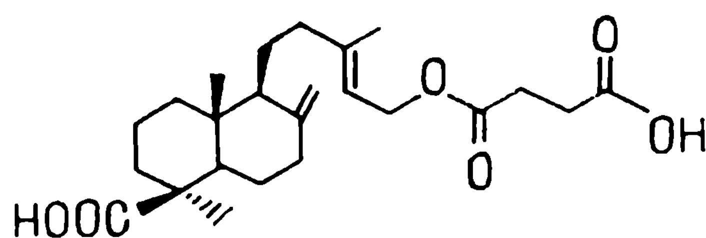
ной и уксусной кислот в качестве главного компонента суммы продуктов образуется изопимара-8, 15-диен (181).

Агатадиол (180) является компонентом живиц *Pinus* секции Cembrae. Впервые описан как продукт восстановления диметилового эфира соответствующей дикарбоновой (агатовой) кислоты алюмогидридом лития [253]. Легко очищается кристаллизацией, в связи с чем часто используется для проведения химических корреляций структур более сложных лабданоидов, имеющих в своих молекулах функциональные группы при атомах C_{15} и C_{19}. Из двух оксиметиленовых групп, имеющихся в молекуле агатадиола (180), одна может быть селективно окислена активной двуокисью марганца до альдегидной [253]. Получающийся при этом альдегидоспирт («агатолаль») является подходящим соединением для синтеза производных агатадиола с функциональной группой при атоме C_{15}.

Изоагатолаль (182) обычно сопутствует агатадиолу в живицах. Он является изомером синтетического альдегида (183), полученного Энзеллом [253]. Строение соединения (182) доказано на основании спектральных данных и превращения в агатадиол (180) при восстановлении алюмогидридом лития. Впервые выделен из смолы *Cupressus sempervirens* [254].

Изокупрессовая кислота (184) впервые получена, как и изоагатолаль (182), из смолы *Cupressus sempervirens* [254]. Является основной среди полярных смоляных кислот живицы *Pinus sibirica* и *P. cembra*. В живицах из видов *Pinus* присутствуют продукты последующего метаболизма изокупрессовой кислоты — ее метиловый эфир (185), 15-О-ацетилизокупрессовая кислота (186) и 15-О-сукцинилизокупрессовая кислота (187).





(186) (187)

Метилизокупрессат (185) содержится в живицах *Pinus sibirica* и *P. cembra*. Методом хроматографии на силикагеле он неотделим от изоагатолаля (182), поэтому для его очистки необходимо использовать обработку боргидридом натрия [58, 62]. При этом происходит селективное восстановление изоагатолаля в агатадиол, легко отделимый хроматографией от неизменяющегося метилизокупрессата.

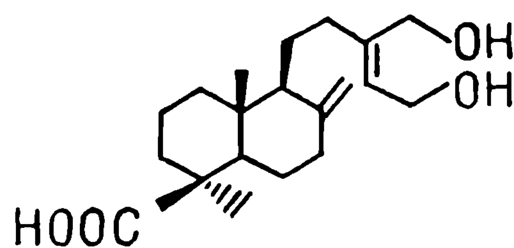
15-О-Ацетилизокупрессовая кислота (186) выделена [47] в виде метилового эфира из живицы *Pinus ponderosa* Dougl. ex Laws, где ее содержание, по данным ГЖХ, составляет примерно 1,5%. Высказано предположение, что эта кислота может легко омыляться до изокупрессовой, последняя в живице *Pinus sibirica* является вторичным продуктом. Это предположение представляется вполне вероятным, так как первой стадией обычной обработки живиц

при анализе их состава является перевод свободных кислот в натриевые соли обработкой 1—2%-ным раствором гидроокиси натрия.

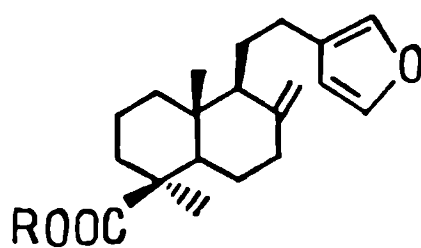
19-O-Сукцинилизокупрессовая кислота (187) выделена обработкой раствора живицы *Pinus sibirica* водным раствором бикарбоната натрия [58]. Являясь дикарбоновой кислотой, она селективно переходит в этот слабощелочной раствор, что значительно облегчает ее выделение и последующую очистку. Впервые эта кислота получена в виде диметилового эфира из хвои *Pinus sibirica* [255]. Характерным для ПМР-спектра этого эфира является наличие четырехпротонного синглета с химическим сдвигом 2,47 м. д., относящегося к протонам сукцинильного остатка. Положение его отличпо от положения других сигналов в ПМР-спектрах лабданоидов, что может быть использовано для быстрой идентификации подобных сукцинильных производных.

В хвойных растениях изокупрессовая кислота подвергается, помимо этерификации, дальнейшему метаболизму и в другом направлении, заключающемуся в окислении по C_{13}-метильной группе. Это приводит к образованию сциадоповой (188), ламбертиановой (189), пинусоловой (190) кислот и метиловых эфиров двух последних — метилламбертианату (191) и пинусолиду (192).

Ламбертиановая кислота (189) впервые выделена из живицы *Pinus lambertiana* Dougl [256]. Оказалось, что она является одной из главных смоляных кислот в живицах *Pinus sibirica*, *P. koraiensis* и *P. cembra*. В этих же живицах присутствует и ее нативный метиловый эфир — метилламбертианат (191).

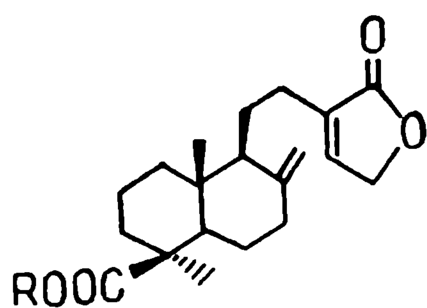


(188)

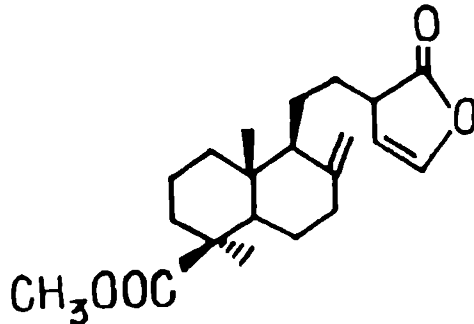


(189) R = H
(191) R = CH_3

Пинусолид (192) [257] и соответствующая кислота (пинусоловая) (190) [57] являются компонентами живицы *Pinus sibirica*. Пинусоловая кислота выделена в виде метилового эфира. Последний присутствует также в живицах *Pinus koraiensis* и *P. cembra*.



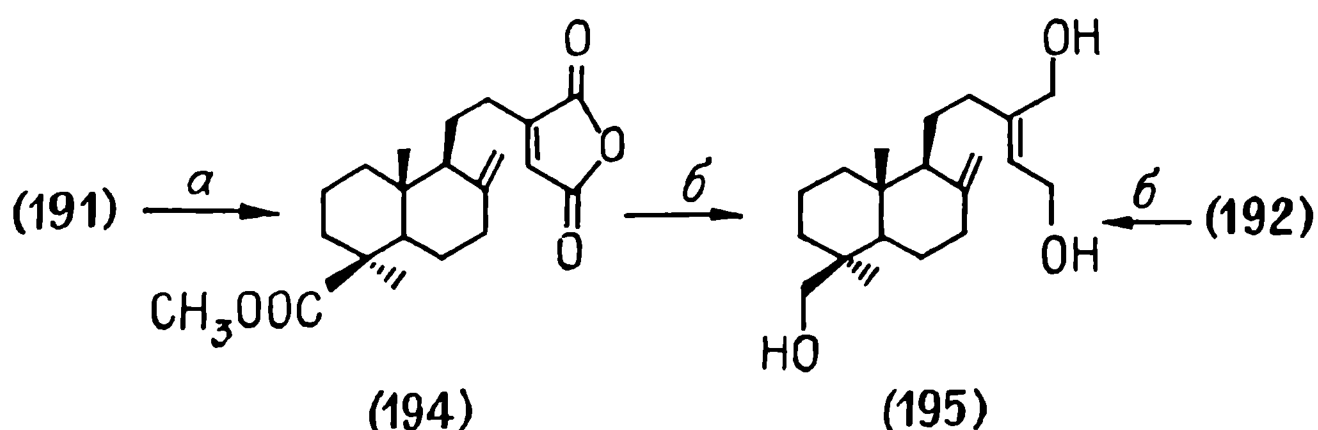
(190) R = H
(192) R = CH_3



(193)

Строение пинусолида (192) было установлено на основании спектральных данных и синтеза из метилламбертиапата (191) посредством окисления последнего надбензойной кислотой до

лактона (193), который далее был изомеризован на оксиде алюминия до пинусолида. Описан другой путь корреляции структур пинусолида и метилламбертианата [257]:

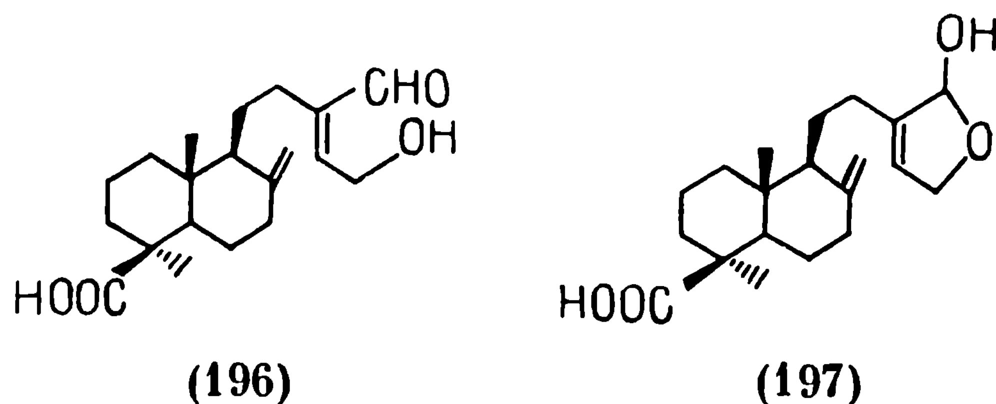


(194) (195)

где *а* — окисление реагентом Джонса, *б* — восстановление алюмогидридом лития.

Сциадоповая кислота (188) найдена пока только в живице *Pinus sibirica* [57], из которой она выделена в виде диметилового эфира. Образование триола (195) при восстановлении как метилсциадопата, так и пинусолида алюмогидридом лития в диэтиловом эфире однозначно доказывает *цис*-конфигурацию C_{13}-двойной связи в молекуле сциадоповой кислоты (188). Ее *транс*-изомер описан в работе [258].

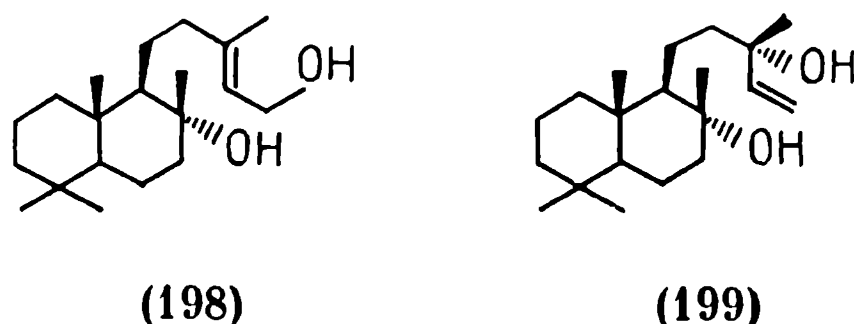
Описанные выше лабданоиды биогенетически, несомненно, тесно связаны друг с другом, и ключевым веществом является, по-видимому, неизвестная пока альдегидокислота (196), которая при *транс*-конфигурации C_{13}-двойной связи должна существовать как в открытой (196), так и в полуацетальной (197) формах. Окисление



(196) (197)

последней in vivo должно привести к пинусоловой (190), а дегидратация — к ламбертиановой (189) кислотам [257].

13E-Лабд-13-ен-8α, 13-диол (198) отличается от описанных выше лабд-13-еновых производных наличием оксигруппы при атоме C_8. Он выделен из живицы *Picea ajanensis* [259], а впервые

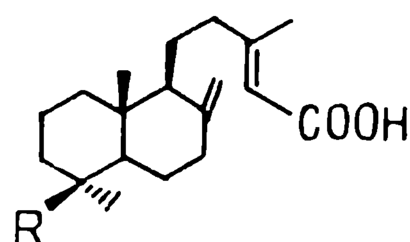


(198) (199)

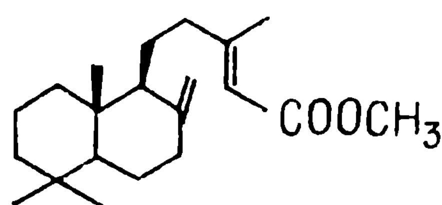
был синтезирован из склареола (199) [260]. Энантиомер этого соединения ранее был обнаружен в *Aphanamixis pollystachya* (Wall) Parker (Meliaceae) [261]. Лабдановый диол (198) завершает груп-

пу лабд-13-еновых производных, имеющих свободную или этерифицированную оксигруппу при атоме C_{15}.

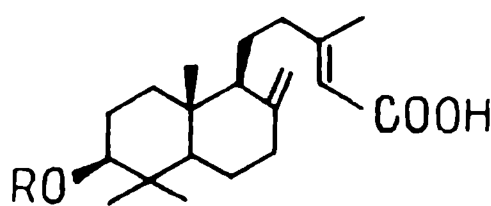
Другая серия соединений лабд-13-енового типа представлена антикопаловой кислотой (200) и ее функциональными производными — метиловым эфиром (201), агатоловой (202), агаталовой (203), агатовой (204), 19-О-ацетилагатоловой (205), 19-О-сукцинилагатоловой (206), 19-О-метилагатоловой (207), 3β-оксиантикопаловой (208) и 3β-ацетоксиантикопаловой (209) кислотами. Все эти соединения обнаружены только в живице *Pinus pumila* [262], из которой выделены в виде метиловых эфиров. Большая часть их ранее найдена в растениях других семейств, а также в хвое *Pinus pumila* [263].



(200) R = CH_3
(202) R = CH_2OH
(203) R = CHO
(204) R = COOH
(205) R = CH_2OAc
(206) R = $CH_2OOCCH_2CH_2COOH$
(207) R = CH_2OCH_3



(201)



(208) R = H
(209) R = CH_3COO

Антикопаловая кислота (200), как показано в работе [264], является главной смоляной кислотой коры и древесины *Pinus monticola* Dougl. Ее строение и стереохимия доказаны сравнением констант и спектральных данных метилового эфира (201) с таковыми для известного энантиомера — метилкопалата.

Метилантикопалат (201) обнаружен во фракции нативных метиловых эфиров живицы *Pinus pumila* с помощью газожидкостной хроматографии и ПМР-спектроскопии. В других растениях он пока не найден.

Агатоловая (202), 19-О-ацетилагатоловая (205) и агаталовая (203) кислоты известны как компоненты смол растений семейства Cupressaceae. Их строение установлено на основании спектральных данных и превращения в агатадиол (180) при восстановлении алюмогидридом лития в диэтиловом эфире.

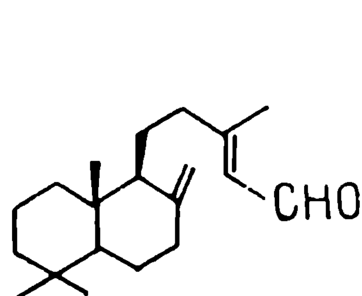
Агатовая кислота (204) — один из наиболее известных лабданоидов. Впервые выделена в 1929 г. из смол тропических растений [265]. Детальный обзор по химическим превращениям этой кислоты приведен в работе [248]. Одной из наиболее интересных ее реакций является циклизация под действием муравьиной кислоты, приводящая к трициклической изоагатовой кислоте [266].

Дитерпеноиды с «изоагатановым» углеродным скелетом, как оказалось, широко распространены в морских губках видов *Spongia*.

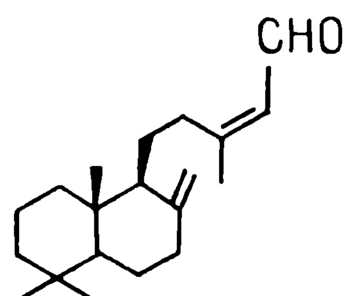
19-O-Сукцинилагатоловая (206) и **19-O-метилагатоловая (207) (19-метоксиантикопаловая) кислоты** найдены пока только в *Pinus pumila*. Строение диметилового эфира первой из них было установлено на основании ПМР- и масс-спектров, а метилового эфира второй кислоты — синтезом из метилагатолата (метилированием иодистым метилом в присутствии гидрида натрия в тетрагидрофуране).

3β-Оксиантикопаловая кислота (208) как природное соединение впервые обнаружена в *Pinus pumila*, а ее ацетат — 3β-ацетоксиантикопаловая кислота (209) выделена [267] из листьев *Metaseguoia glyptostroboides* Hu et Cheng.; ее строение установлено с помощью спектроскопии ЯМР ^{13}C.

3*E*-лабд-8(17), 13-диен-15-аль (210), а также его геометрический изомер **13*Z*-лабд-8(17), 13-диен-15-аль (211)** выделены из живицы *Pinus pumila* [268].

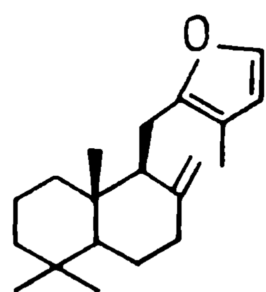


(210)

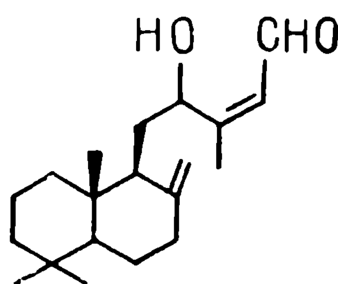


(211)

Их строение доказано на основании спектральных данных, образования антикопалола (178) при восстановлении альдегида (210) алюмогидридом лития и получения смеси обоих альдегидов при окислении антикопалола хромовым ангидридом в пиридине. Возможность их *цис-транс*-изомеризации позволяла бы полагать, что *цис*-изомер (211) не является нативным соединением. Однако в той же живице обнаружен природный метаболит альдегида (211)— пумилоксид (212).



(212)



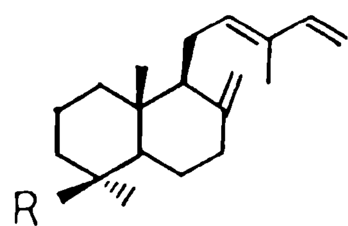
(213)

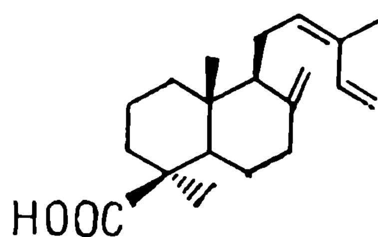
Строение **пумилоксида** установлено на основании его ПМР-спектра и данных масс-спектрометрии высокого разрешения [268]. Содержание его в живице составляет примерно 0,06%. Для последних стадий биосинтеза пумилоксида (212) предложен путь, аналогичный таковому для метилламбертианата (191), но с участием оксиальдегида (213) [257].

Лабданоиды с сопряженной диеновой системой в боковой цепи

Лабд-12,14-диеновые производные в живицах хвойных семейства Pinaceae представлены четырьмя соединениями — *транс*-коммуновой кислотой (214), *транс*-коммунолом (215), *цис*-коммуновой кислотой (216) и *цис*-абиенолом (217). Все эти вещества неустойчивы к воздействию воздуха и высокой температуры, подвергаясь при этом окислению и полимеризации. Их выделение и

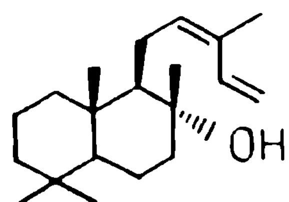
идентификация должны проводиться с учетом указанных особенностей. Коммуновые кислоты особенно склонны к разложению, их обычно выделяют в виде метиловых эфиров после метилирования кислой части живиц диазометаном.



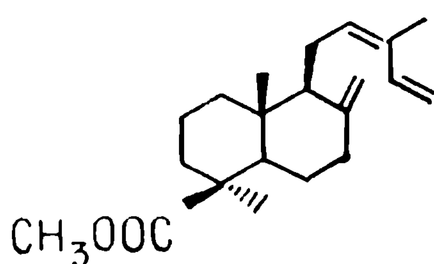


(214) R = COOH **(216)**
(215) R = CH_2OH

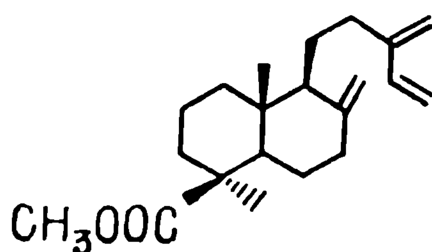
транс-**Коммуновая (эллиотиновая) кислота (214)** является компонентом живицы *Pinus elliottii* Engel. [269], в которой она сопровождается соответствующим спиртом *транс*-коммунолом **(215)**. Последний может быть получен восстановлением метилового эфира кислоты алюмогидридом лития в диэтиловом эфире [270]. Химические свойства *транс*-коммуновой кислоты **(214)** детально рассмотрены в обзоре [248]. Первоначально она была выделена из ряда хвойных растений других семейств. Из последних работ по химии этой кислоты можно отметить публикацию [271], показавшую, что метил-*транс*-коммунат при термолизе дает три изомерных продукта — метил-*цис*-коммунат **(218)** и соединения **(219)**, **(220)**. Это свойство присуще и другим лабданоидам с аналогичной боковой цепью. Очевидна необходимость исключения жестких термических воздействий на живицы при исследовании их состава.



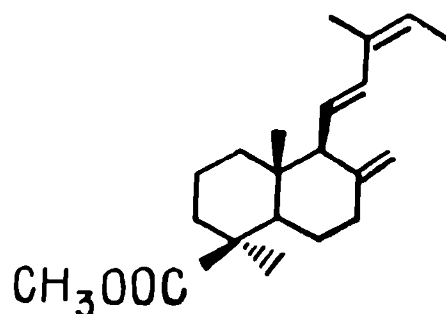
(217)



(218)



(219)



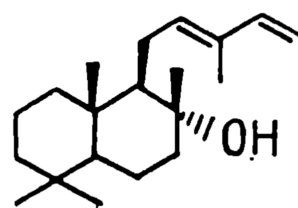
(220)

цис-**Коммуновая кислота (216)** обнаружена пока лишь в живице *Larix gmelinii* [272]. Ее метиловый эфир **(219)** получен, как описано выше, термолизом метил-*транс*-коммуната (Ме-**(214)**) [271]. Вне семейства Pinaceae *цис*-коммуновая кислота найдена Томасом в смоле *Agathis australis* [273].

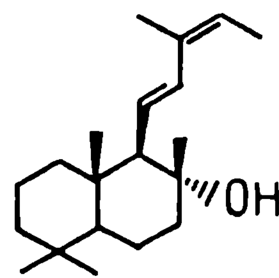
цис-**Абиенол (217)** является широко распространенным дитерпеноидом рассматриваемого семейства. Впервые получен [274] из живицы *Abies pectinata* D. C. Строение этого спирта установлено авторами [275], выделившими его из живицы *Abies sibirica*. На основании сравнительного анализа УФ- и ПМР-спектров *цис*-абие-

нола (217) и стереоизомерных монотерпеновых углеводородов оцименов (10) Карман [276] установил *цис*-конфигурацию трехзамещенной двойной связи в молекуле *цис*-абиенола, а стереохимию ее асимметрических центров он доказал химической корреляцией с известным лактоном амбреинолидом. Установлено [277], что *цис*-абиенол является типичным компонентом живиц пихт. Из 19 исследованных видов пихт 13 содержат это соединение в больших или заметных количествах, два — в виде следов, и лишь в четырех видах оно отсутствует. В живицах пихт, произрастающих в Советском Союзе, *цис*-абиенол является основным веществом во фракции нейтральных кислородсодержащих соединений. Следует отметить доступность *цис*-абиенола из тех живиц, где он находится в большом количестве. В этих случаях *цис*-абиенол может быть выделен без использования адсорбционной хроматографии [275]. Этот спирт является обычным компонентом живиц елей из секции Morinda [278], а также *Picea ajanensis* секции Castica [259]. В живицах лиственниц *цис*-абиенол (217) не найден, а для сосен он, по-видимому, малохарактерен. Так, среди видов сосен, входящих в секцию Cembrae, *цис*-абиенол обнаружен только в *Pinus koraiensis* [46] и *P. pumila* [268]. В живицах *Pinus sibirica* и *P. cembra* он отсутствует. Последнее указывает на хемотаксономическую значимость этого лабданового спирта для видов сосен этой секции.

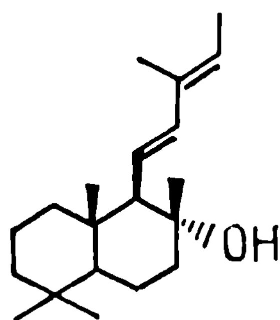
В канадском бальзаме, получаемом из живицы *Abies balsamea* (L). Mill., *цис*-абиенол сопровождается своим геометрическим изомером *транс*-абиенолом (221) [279]. Их содержание составляет 98,7 и 0,5% соответственно от нейтральной части бальзама. Нативность *транс*-абиенола в данном случае, ввиду его малого содержания, сомнительна. Дэннис показал, что при УФ-облучении ацетонового раствора *цис*-абиенола через 20 ч исходный спирт наполовину превращается в *транс*-абиенол (221). Тем не менее нельзя исключать возможности биосинтеза *транс*-абиенола в хвойных, так как последний найден в коре *Pinus strobus* L. [280]. *цис*-Абиенол изомеризуется также при нагревании в чистом виде или в растворителях различной полярности. При этом, подобно метил-*транс*-коммунату, он превращается в *цис*-неоабиенол (222) [281, 282], а затем в *транс*-неоабиенол (223) [282]. Первый из них выделен из кубового остатка после отгонки летучей части суммы нейтральных компонентов живицы *Abies sibirica* [283], а второй получен продолжительной термической изомеризацией *цис*-абиенола



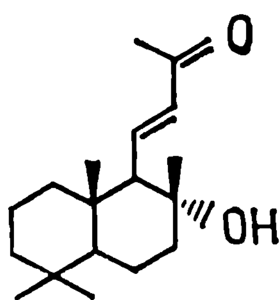
(221)



(222)



(223)



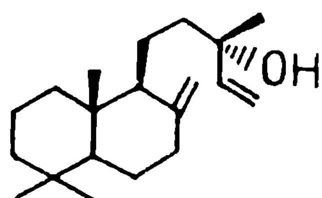
(224)

(217) или *цис*-неоабиенола **(222)** [282]. *цис*-Неоабиенол легко окисляется кислородом воздуха до оксикетона **(224)**, впервые выделенного из нелетучей части нейтральных компонентов живицы *Abies sibirica*. Строение его доказано на основании спектральных данных [284] и рентгеноструктурного анализа [285]. Оксикетон **(224)** является, скорее всего, вторичным продуктом, так как он не найден в живицах пихт, не подвергавшихся высокотемпературным воздействиям.

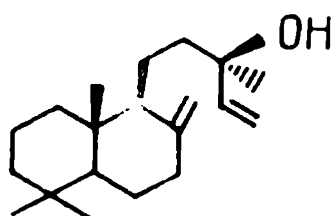
Лабданоиды с функциональной группой при C_{13}

Лабдановые дитерпеноиды этой группы представлены в живицах маноилоксидом, 13-эпиманоилоксидом, эпиманоолом и функциональными производными последнего.

Эпиманоол (13-эпиманоол) (225) характерен для живиц лиственниц. Идентификация его представляет определенную трудность, так как по спектральным и хроматографическим данным он почти неотличим от своего природного эпимера — маноола **(226)**, встречающегося в растениях других семейств. Для надежной идентификации можно использовать получение его 3,5-динитробензоата [63]. Миллс [60] с помощью ГЖХ обнаружил эпиманоол в живицах 11 видов пихт, но является ли он во всех случаях действительно эпиманоолом, остается неясным. Хотя автор полагает, что исследованные живицы содержат именно эпиманоол **(225)**, этот вопрос требует более серьезных доказательств. В коре лиственницы *Larix decidua* Mill. при наличии эпиманоола присутствуют кислородсодержащие производные маноола **(226)** [295].

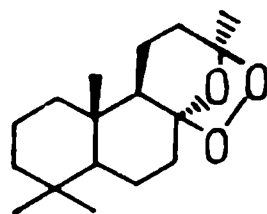


(225)

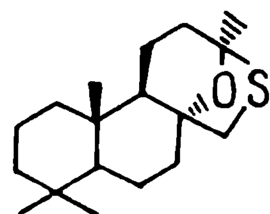


(226)

Эпиманоол вместе с маноолом был выделен из живицы *Picea ajanensis* [286], но при последующем исследовании другого образца живицы маноол не обнаружен [259]. В живицах из пихт эпиманоол не встречается. Многочисленные химические превращения описаны в основном для маноола **(226)**, часть из которых обсуждается в обзоре [248]. Наиболее интересны работы последних лет, в которых рассмотрено получение из маноола озонида **(227)** и тиоэфира **(228)** [287, 288].



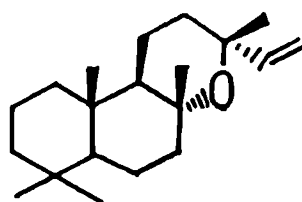
(227)



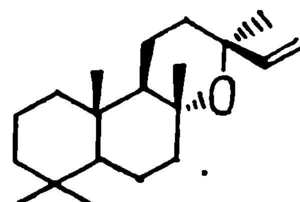
(228)

Маноилоксид (229) и **13-эпиманоилоксид (230)** часто встречаются в живицах хвойных, причем иногда вместе, как, например, в живице *Pinus koraiensis* [46]. В этих случаях один из них обычно преобладает в количественном отношении. Маноилоксид — один из давно известных дитерпеноидов. Впервые выделен [289] в 1934 г. из экстракта древесины *Dacrydium colensoi*, в которой со-

держится еще ряд его кислородсодержащих производных. Строение маноилоксида (229) установлено в результате проведения большого



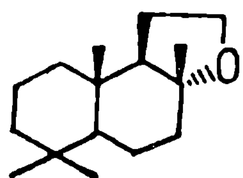
(229)



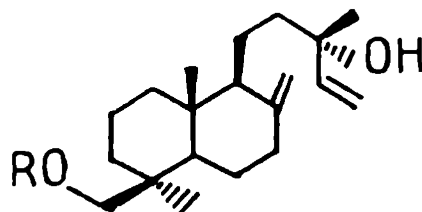
(230)

цикла работ, рассмотренных в обзоре [248]. В отличие от маноола (226) и эпиманоола (225), эпимерные моноилоксиды хорошо разделимы с помощью адсорбционной и газожидкостной хроматографии, имеют достаточно отличные друг от друга ПМР-спектры [290]. С практической точки зрения интересно пятистадийное превращение маноилоксида (229) в оксид (231), имеющий запах амбры [291].

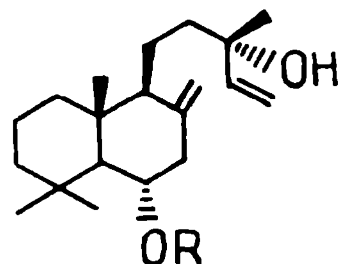
13-Эпиторулозол (232), его ацетат (233), лариксол (234) и **лариксацетат (235),** кислородсодержащие производныеэ пиманоола, встречаются в живицах только лиственниц и являются для них характерными. 13-Эпиторулозол (232) впервые выделен [292] в



(231)

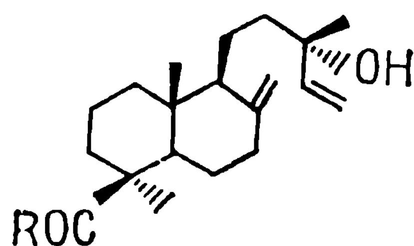


(232) R = H
(233) R = Ac



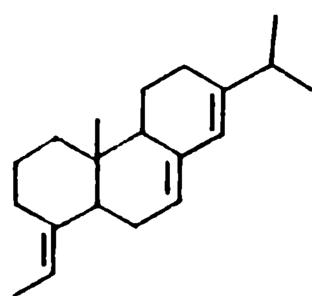
(234) R = H
(235) R = Ac

1964 г. из бензинового экстракта коры *Pinus contorta* Dougl. Строение и стереохимия его установлены химической корреляцией с агатадиолом (180) [293]. Доказательству строения лариксола (234), впервые найденного в виде ацетата в живице *Larix decidua* Mill. [294], посвящено много публикаций, обзор которых дан в работе [248]. Биогенетическим предшественником рассматриваемых диолов и их ацетатов является, несомненно, 13-эпиманоол (225). В этой связи интересно отметить специфичность гидроксилирования (ацетоксилирования) его в различных видах лиственниц. Так, эпиторулозол (232) и его ацетат (233) преобладают в живице *Larix sibirica* и *L. lubarskii*, тогда как лариксол (234) или его ацетат (235) образуются в лиственницах *Larix decidua*, *L. gmelinii*, *L. cajanderi* и *L. olgensis*. Оксиметильная группа в молекуле 13-эпиторулозола в процессе метаболизма, по-видимому, может окисляться до альдегидной и карбоксильной. Так, в живицах семи из одиннадцати исследованных видов лиственниц Миллс [60] нашел эпиторулозаль (236) и эпиторулозовую кислоту (237). Как отмечает автор, идентификация этих соединений не вполне однозначна, так как их эпимеры по C_{13} торулозаль и торулозовая кислота могут иметь те же времена удерживания при газожидкостной хроматографии,

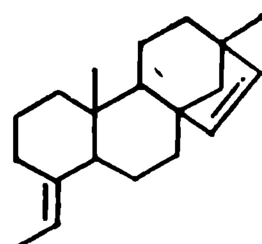


(236) R = H
(237) R = OH

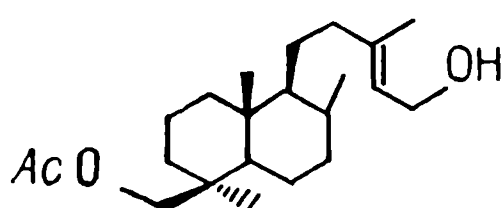
использованной для идентификации. Осторожность Миллса вполне оправдана, так как год спустя авторы [295] нашли, что в коре *Larix decidua* при наличии эпиманоола содержатся производные его эпимера — торулозаль, торулозол и ацетат торулозола. Предшественником этих соединений должен быть маноол, но он, по-видимому, быстро превращается в производные с кислородсодержащей функциональной группой при атоме C_{13}. Отсутствие производных эпиманоола, скорее всего, объясняется спецификой ферментативных систем коры этого вида лиственницы. Исследования химических свойств 13-эпиторулозола (**232**) и лариксола (**234**) проводились, в основном в связи с установлением их строения и стереохимии. Можно отметить только одну публикацию, в которой рассмотрены продукты двух типов превращений 13-эпиторулозола [296]. При дегидратации бисульфатом калия он дал в качестве основных продуктов два углеводорода (**238**) и (**239**), а при гидрировании над двуокисью платины в уксусной кислоте кроме ожидаемого тетрагидро-13-эпиторулозола получен 19-О-ацетат последнего и 19-О-ацетаты дигидро-(**240**) и тетрагидроагатадиола (**241**).



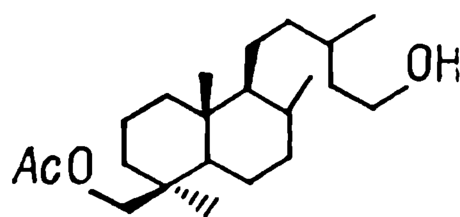
(238)



(239)

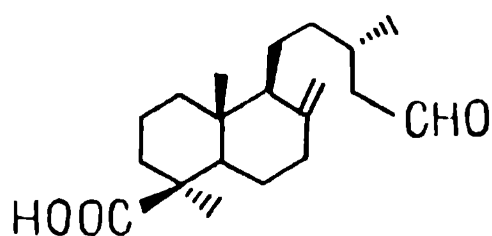


(**240**)

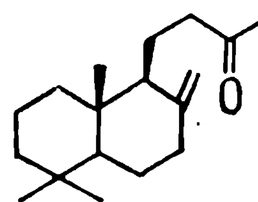


(**241**)

Рассмотренными соединениями завершается группа лабданоидов с кислородсодержащей функциональной группой при C_{13}. Обособленно от других стоят имбрикаталовая кислота (**242**), выделенная [297] из живицы *Pinus elliottii* Engelm, и 14, 15-биснорлабд-8(17)-ен-13-он (**243**) — компонент живицы *Pinus pumila* [268]. Последний впервые выделен [250] из древесины *Dacrydium kirkii* F. Maill., а синтетически получен [298] еще в 1954 г. путем окисления маноола (**226**) перманганатом калия.

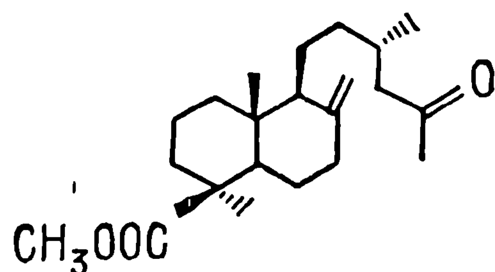


(**242**)



(**243**)

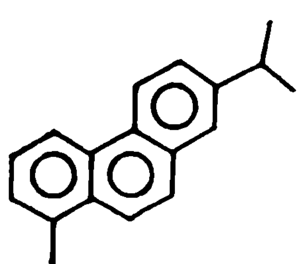
Имбрикаталовая кислота (242) содержится в количестве 11—27% от суммы смоляных кислот живицы *Pinus elliottii* Engelm. Впервые описана [299] как компонент смолы *Araucaria imbricata*. Наиболее интересной химической особенностью поведения этой кислоты (и ее метилового эфира) является образование метилкетона (244) под действием диазометана [297]. Превращение практически завершается за 15 ч при использовании избытка диазометана и раствора кислоты (242) в смеси диэтилового эфира и метанола в соотношении 9,5 : 1. Этот факт следует учитывать при идентификации подобных альдегидных производных, метилирование диазометаном производить в минимально необходимое время, контролируя ход реакции тонкослойной хроматографией.

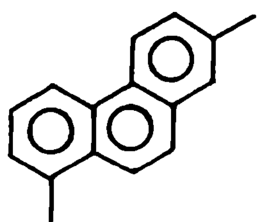


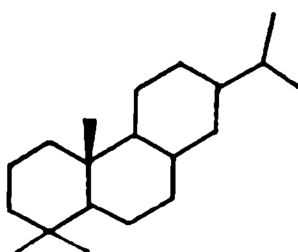
(244)

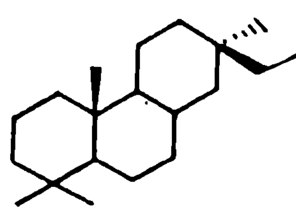
Трициклические соединения

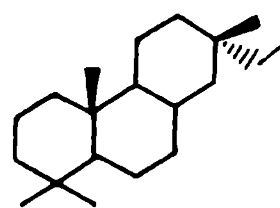
Дитерпеноиды, имеющие углеродный скелет пергидрофенантрена, дающие при дегидрировании ретен (245) или пимантрен (246), являются трициклическими и широко распространены в смолах хвойных растений [23, 52, 200]. Трициклические дитерпеноиды представлены тремя структурно-стереохимическими группами: абиетана (247), пимарана (248) и изопимарана (249). Химия трициклических дитерпеноидов этих типов подробно рассмотрена [52, 200, 201]. В живицах всех видов хвойных семейства Pinaceae трициклические соединения представлены в основном кислотами. В высококипящей нейтральной части живиц многих видов найдены трициклические дитерпеновые углеводороды, альдегиды, метиловые эфиры и спирты.


(245)


(246)

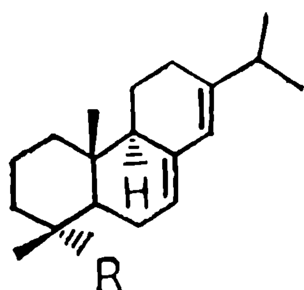

(247)


(248)


(249)

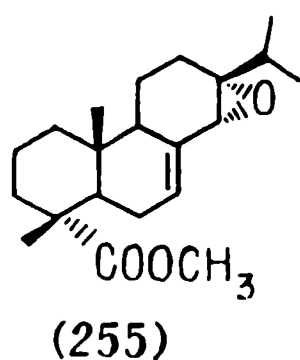
Группа абиетана

Абиетиновая кислота (250) является самым распространенным представителем абиетанового ряда трициклических дитерпеноидов. Впервые выделена из смолы *Pinus abies* [200]. Позднее методами ГЖХ и адсорбционной хроматографии абиетиновая кислота была обнаружена в живицах и канифолях различных видов хвойных растений [23, 200, 300—302]. Работы многих исследователей посвящены изучению химических свойств абиетиновой кислоты (250). Исследованы продукты взаимодействия абиетиновой кислоты с различными химическими реагентами [303—307]. Большой

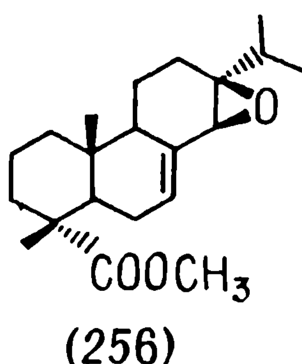


(250) R = COOH
(251) R = CHO
(252) R = CH_3
(253) R = CH_2OH
(254) R = $COOCH_3$

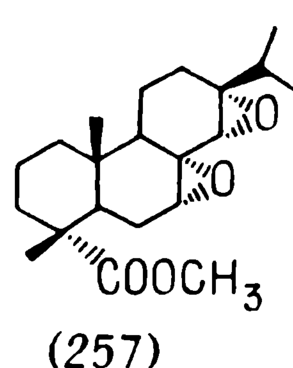
интерес вызывает изучение процесса окисления кислоты (250) электрофильными агентами [308—310]. При окислении метилабиетата (254) надуксусной кислотой были получены моно-(255), (256) и ди- (257) эпоксиды [311]. Наряду с абиетановыми производными в реакции образуется 7-оксиметилдегидроабиетат (260). Это превращение в более устойчивый дегидроабиетат характерно для абиетадиеновых производных [200, 305]. Абиетиновая кислота легко окисляется кислородом воздуха [312, 313], давая сложную смесь продуктов [314]. Эти работы имеют большое значение, так как кислота (250) является основным компонентом промышленной канифоли, и ее нестабильность приводит к изменениям свойств канифоли.



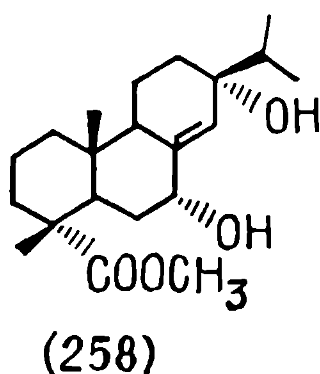
(255)



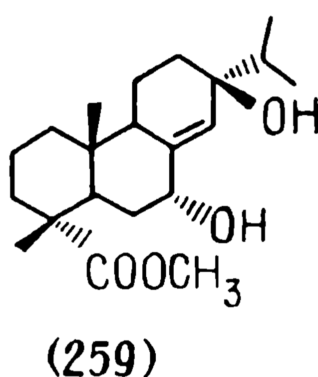
(256)



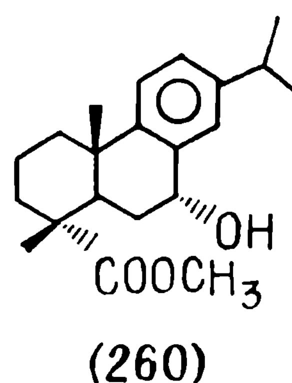
(257)



(258)



(259)

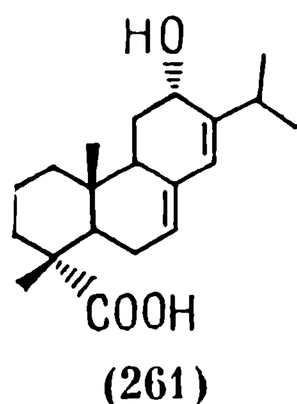


(260)

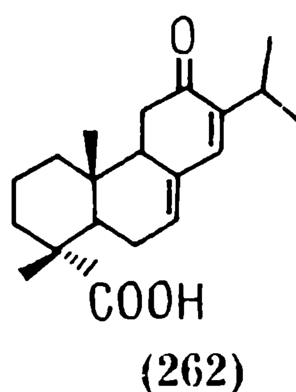
Разработан промышленный способ получения чистой абиетиновой кислоты, что дало возможность использовать ее в синтетических целях [305, 306, 315]. Абиетиновая кислота обладает антивирусной активностью [316]. Исследована также инсектоакарицидная, фунгицидная и рострегулирующая активность натриевых и аминовых солей кислоты (250) [317]. Абиетиновая кислота широко используется в качестве исходного продукта для синтеза биологически активных веществ [305, 306, 318]. С ростом экспериментальной техники стало возможным выделение и идентификация полифункциональных соединений из живиц хвойных.

12-Оксиабиетиновая кислота (261) была найдена в экстрактивных веществах обесхвоенных побегов *Pinus silvestris* [319]. Позднее ее выделили из живицы *Pinus ponderosa* совместно с 8α, 14α-эпокси-13-ен-абиет-18-овой кислотой (262) [47]. 12-Оксиабиетиновая кислота недавно обнаружена в живице и канифоли *Pinus silvestris* [320]. Окислением (261) хромовым ангидридом получен

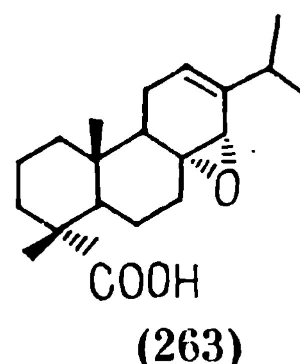
кетон (263). Соединения (263) и (262) могут также образовываться при окислении абиетиновой кислоты кислородом воздуха [278].



(261)

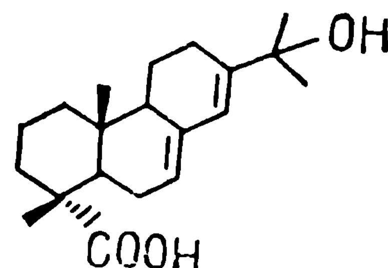


(262)



(263)

15-Оксиабиетиновая кислота (264) впервые выделена из кислой части «черной» смолы новозеландских видов *Agathis* [321]. Позднее она найдена в живицах нескольких видов отечественных сосен и лиственниц. В виде метилового эфира кислота (264) выделена из нейтральной части живиц *Pinus silvestris*, *P. kochiana* и *P. funebris*. Метил-15-окси-абиетат нестабилен и быстро изменяется под действием кислорода воздуха.



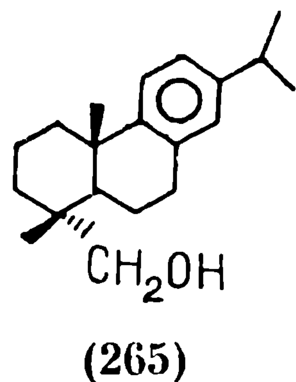
(264)

Из нейтральных дитерпеноидов абиетанового типа в живицах найдены абиетадиен, абиетиналь и абиетинол.

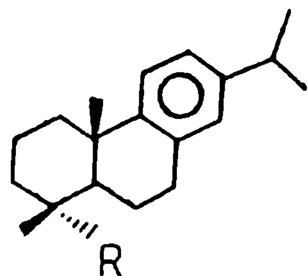
Абиетадиен (252) впервые получен синтетически при установлении строения абиетиновой кислоты [200]. Позднее найден в живицах *Pinus sibirica*, *P. pumila*, *Larix sibirica* и других видах хвойных.

Абиетиналь (251) широко распространен в живицах, коре, древесине хвойных растений и в продуктах их переработки. Впервые получен окислением абиетинола (253) хромовым ангидридом [200]. Альдегид (251) обнаружен в отечественных живицах сосен, всех видов елей и лиственниц. Абиетиналь неустойчив и окисляется до абиетиновой кислоты (250), наличие его в живицах подтверждено ИК-, УФ- и ЯМР-спектрами.

Абиетинол (253) получен восстановлением абиетиновой кислоты (250), найден в живицах многих видов семейства Pinaceae. Этот спирт нестабилен, при его хранении образуется смесь абиетинола и дегидроабиетинола (265), разделимая только при использовании сорбентов с добавкой нитрата серебра [278].



(265)

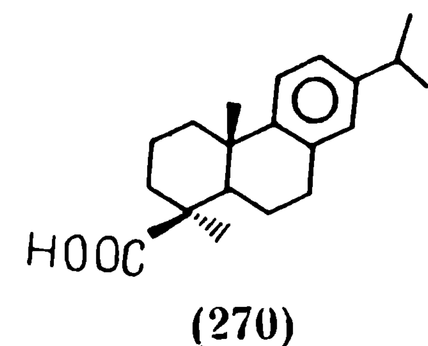


(266) R = CH_3
(267) R = CHO
(268) R = COOH
(269) R = $COOCH_3$

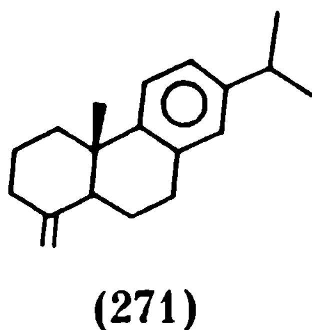
Дегидроабиетиновая кислота (268) как природный продукт найдена в живицах хвойных родов *Pinus*, *Picea*, *Abies* и *Larix* [301, 322—324]. Ранее кислота (268) была синтезирована авторами работы [325]. Из живицы *Callitris columellaris* выделен эпимер

дегидроабиетиновой кислоты — 4-эпидегидроабиетиновая кислота (270), строение которой доказано синтетическим методом [326, 327]. Дегидроабиетиновая кислота легко выделяется из смеси смоляных кислот через этаноламиновую соль [300]. Это позволяет широко использовать ее в различных синтезах [305, 306]. Осуществлены синтезы физиологически активных веществ на основе кислоты (268) [217, 328—330]. Получен ряд гидрофильных производных, которые показали высокую противоязвенную активность [331].

Дегидроабиетан (266) получен синтетическим путем [200]. Позднее, как природный продукт, выделен из живиц многих видов хвойных семейства Pinaceae [332, 333]. Дегидроабиетан часто встречается в талловых продуктах [143, 334, 335] и других природных объектах [336], его можно легко получить синтетически из доступной дегидроабиетиновой кислоты (268) [336].

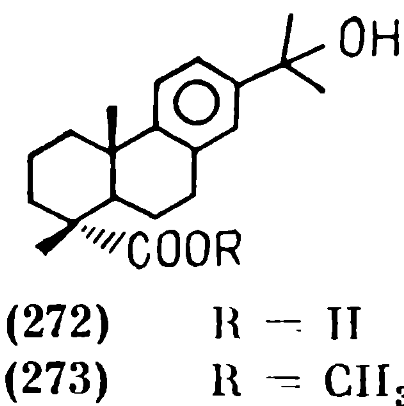


(270)

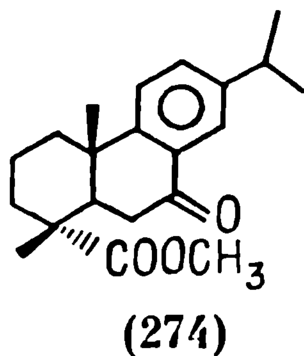

(271)

19-Норабиета-4(18), 8, 11, 13-тетраен (271) впервые выделен из нейтральной части живицы *Pinus silvestris* [337]. Найден также в живице *Pinus koraiensis* [281] и *Picea obovata* [338]. Этот углеводород получен окислительным декарбоксилированием дегидроабиетиновой кислоты (268) тетраацетатом свинца [339]. Наличие его в живицах, вероятно, связано с окислительной деградацией дегидроабиетиналя (267) под действием кислорода воздуха, что было показано экспериментально [340].

Дегидроабиетиналь (267), дегидроабиетинол (265) и метилдегидроабиетат (269) впервые описаны при установлении строения дегидроабиетиновой кислоты (268) [200]. Как природные продукты, они выделены из живиц *Pinus silvestris* [337], *Picea obovata* [341], *P. koraiensis* [278], *Pinus koraiensis* [232], а также из других природных источников [143, 335]. Некоторые производные дегидроабиетинола, например 12-оксидегидроабиетинол, обладают высокой эстрогенной активностью [342], что послужило основанием для синтеза физиологически активных веществ на основе производных дегидроабиетиновой кислоты [343]. Из нейтральной части живиц *Pinus koraiensis*, *P. pumila* и *P. silvestris* выделен метиловый эфир дегидроабиетиновой кислоты (269), позднее его обнаружили во многих растениях.



(272) R = H
(273) R = CH_3



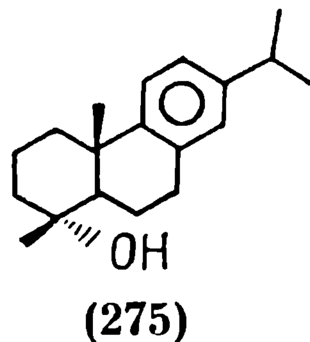
(274)

15-Оксидегидроабиетиновая кислота (272) выделена из кислой части живицы нескольких видов сосен, *Larix olgensis* и *Abies nordmaniana*. В виде метилового эфира (273) кислота найдена в нейтральной части многих ви-

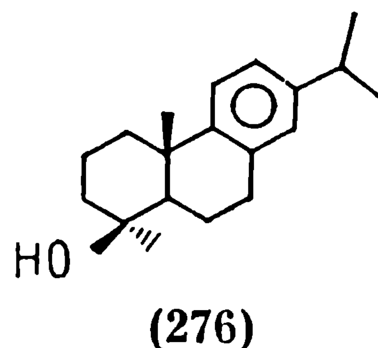
дов хвойных растений. Карман и Марти [321] выделили кислоту (272) из смолы видов *Agathis*, произрастающих в Новой Зеландии.

7-Кетометилдегидроабиетат (274) и 7α-оксиметилдегидроабиетат (260) получены окислением метилдегидроабиетата молекулярным кислородом [344]. 7-Кетометилдегидроабиетат найден в живицах *Pinus silvestris* и *Abies nordmaniana*. 7α-Оксиметилдегидроабиетат образуется при окислении метилабиетата (254) [345].

18- и 19-Нордегидроабиетан-4-олы (275) и (276) впервые были получены синтезом из дегидроабиетиновой кислоты [327, 346]. Позже спирт (275) выделен из живиц *Pinus koraiensis* [281] и *P. silvestris* [337]. Эти соединения были также обнаружены среди экстрактивных веществ коры хвойных. Авторы [347] выделили их из коры *Pinus banksiana* Lamb. Спирт (275) найден в смеси нейтральных веществ соснового таллового масла [335].



(275)

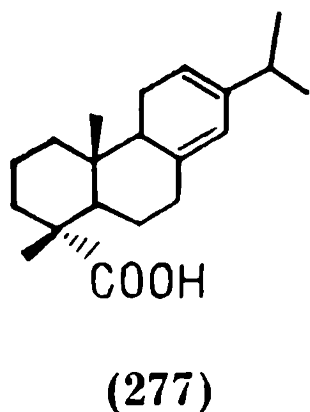


(276)

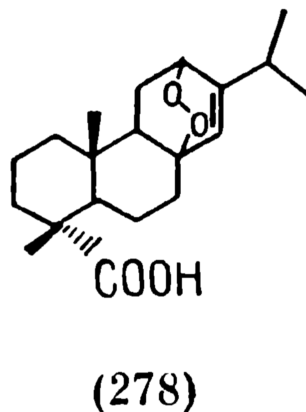
Ранее было высказано предположение, что нордитерпеноиды являются вторичными продуктами, образующимися в результате деградации нормальных дитерпеноидов под воздействием микроорганизмов или окислителей [65]. При исследовании реакции аутоокисления дегидроабиетиналя (267) найдено, что он за 48 ч на 55% превращается в 18- и 19-норпроизводные [340]. Этим самым показано, что дитерпеноиды с экваториальной третичной альдегидной группой способны легко вступать в реакцию с кислородом воздуха с образованием значительных количеств 18- и 19-нордитерпеноидов.

Из других смоляных кислот в живицах хвойных обнаружены левопимаровая, неоабиетиновая и палюстровая, а также их нейтральные производные.

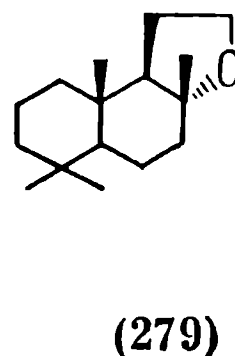
Левопимаровая кислота (277) обнаружена во французской канифоли [200]. Палкин и Гаррис выделили чистую кислоту (277) из живиц *Pinus palustris* Mill. и *P. caribaea* [348].



(277)



(278)

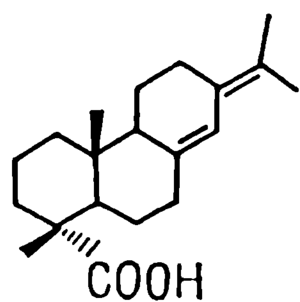


(279)

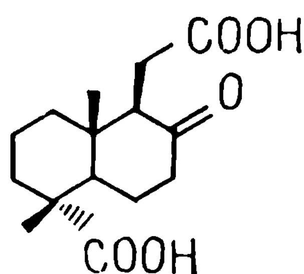
Эта кислота нестабильна и под действием температуры и минеральных кислот она превращается в абиетиновую (250). Левопимаровая кислота содержится в смолах многих видов хвойных растений [300, 322—324]. Методом ГЖХ обнаружить ее трудно, так как она трудноотделима от палюстровой кислоты (287). Кри-

сталлическая структура левопимаровой кислоты определена методом рентгеноструктурного анализа [349]. С учетом высокой реакционной способности левопимаровой кислоты осуществлен ряд интересных синтезов на ее основе. При сенсибилизированном фотоокислении смеси смоляных кислот из кислоты (277) получен трансаннулярный эпоксид (278) [350]. Дальнейшие превращения могут привести к получению полифункциональных производных, в частности к 12-оксиабиетиновой и дегидроабиетиновой кислотам [351]. На основе левопимаровой кислоты осуществлен синтез душистого продукта с запахом амбры (279) [352, 353]. Следует также отметить, что в живицах хвойных не найдено нейтральных левопимаровых соединений, что, вероятно, объясняется легкостью изомеризации левопимаровой кислоты и ее производных в абиетиновую кислоту.

Неоабиетиновая кислота (280) впервые выделена [200] из живицы *Pinus palustris* Mill. Затем неоабиетиновая кислота (280) была обнаружена в *Abies sibirica* и *A. pectinata* D. C. [300, 322, 324] и в других природных источниках [47, 60, 277]. Неоабиетиновая кислота исчерпывающим озонолизом была превращена в кетодикарбоновую кислоту (281) [354]. С целью изучения биосинтеза смоляных кислот исследованы окислительные превращения метилнеоабиетата под действием различных агентов [355]. Осуществлено превращение неоабиетиновой кислоты (280) в бициклический лабдановый спирт маноол (226) [52, 200, 256].

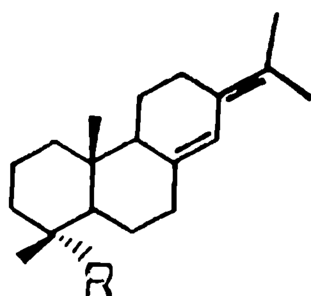


(280)



(281)

Неоабиетадиен (282), неоабиетиналь (283) и неоабиетинол (284) редко встречаются в нативном виде в живицах хвойных. Соединения (282)—(284) были найдены в талловом масле сосен [335]

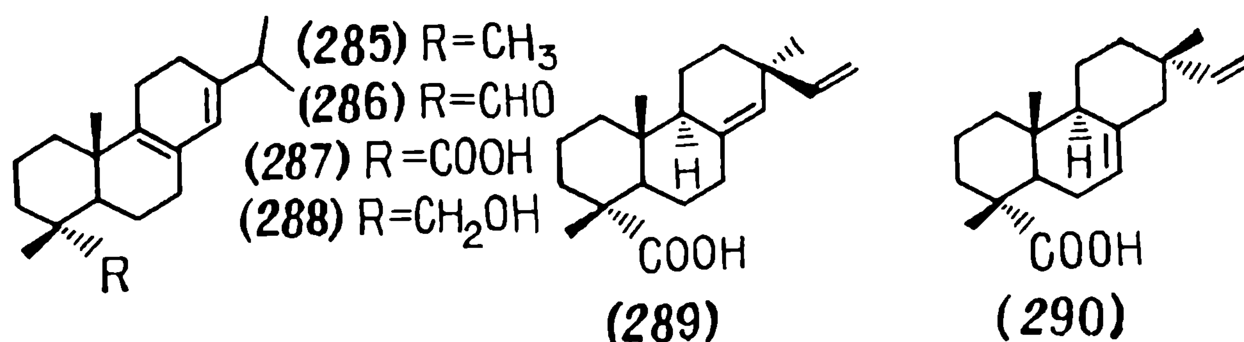


(282) R = CH_3
(283) R = CHO
(284) R = CH_2OH

и в экстрактивных веществах *Pinus silvestris* [143]. Неоабиетиналь (283) как природный продукт выделен из живиц *Larix sibirica* и *L. leptolepis* [121].

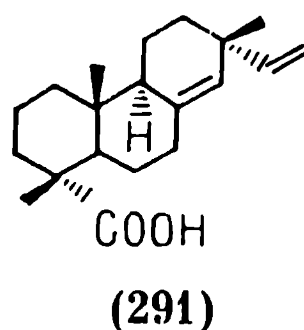
Палюстровая кислота (287) впервые выделена из живицы *Pinus palustris* Mill. [357, 358] и найдена практически во всех живицах семейства Pinaceae [200, 300]. Значительные количества ее находятся в живицах сосен подрода *Diploxylon* [300]. Палюстровая кислота (287) легко изомеризуется в абиетиновую кислоту (250) под действием кислых реагентов [359]. В чистом виде палюстровая кислота выделена сравнительно недавно и ее хими-

ческие превращения изучены недостаточно. Соответствующий кислоте альдегид — палюстраль (286) — в нативном виде выделен из живиц некоторых видов сосен и лиственниц. Есть единственное сообщение о нахождении спирта палюстрола (288) в живице *Pinus koraiensis* [360]. Ранее этот спирт был получен синтезом из палюстровой кислоты [300]. Из некоторых видов можжевельника выделены эпимерные по C_4 смоляные кислоты, в частности, 4-эпипалюстровая [361].

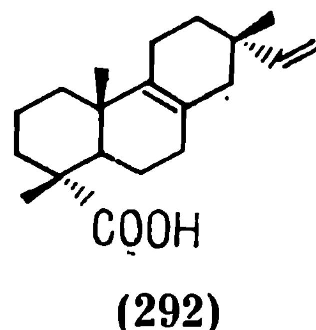


Группы пимарана и изопимарана

Трициклические кислоты пимаранового и изопимаранового рядов — пимаровая (289), изопимаровая (290), сандаракопимаровая (291) и $\Delta^{8,9}$-изопимаровая (292) — являются изомерами, отличающимися друг от друга положением трехзамещенной двойной связи и конфигурацией асимметрического центра при C_{13}.



(291)



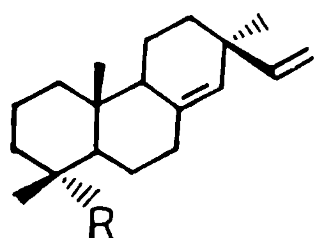
(292)

Пимаровая кислота (289) впервые выделена около ста лет назад из живицы *Pinus maritima* Poir., затем из живиц *Pinus silvestris* и *P. palustris* [200]. Углеродный скелет пимаровой кислоты (289) доказан получением пимантрена (246). Наличие двух двойных связей подтверждено исчерпывающим гидрированием. Стереохимия пимаровой кислоты была предметом интенсивных, исследований [362, 363]. На основании изучения дисперсии оптического вращения и масс-спектров производных пимаровой кислоты установлена ее конфигурация при C_{13} и C_9. В настоящее время структура и стереохимия этой кислоты считаются надежно доказанными [364].

Пимаровая кислота находится практически во всех видах хвойных [300]. На ее основе осуществлен целый ряд химических превращений [365, 366]. Показано, что под действием перманганата калия идет преимущественно окисление ее винильной связи с образованием эпоксикислоты. Серия работ посвящена биогенетически подобным перегруппировкам гомоаллильного катиона из метилпимар-8(14)-ен-15-ол-18-оата [367]. Катионные циклизации пимаранов изучены с целью моделирования биогенеза стробаноидов [368]. Ряд работ посвящен изучению химических превращений эпоксидов метилпимарата [366, 369]. Наряду с пимаровой кислотой в живицах некоторых видов хвойных обнаруже-

на $\Delta^{8,9}$-пимаровая кислота [370, 371], изучены ее физические и спектральные свойства. Нейтральные соединения пимаранового ряда — пимарадиен (293), пимариналь (294) и пимаринол (295) — найдены во многих видах хвойных растений как нативные продукты.

Пимарадиен (293) получен синтетически [362], а также найден в живицах *Pinus Pallasiana* [372], *P. silvestris* [337], в экстрактивных веществах сосны и в талловых маслах [143, 335]. Относительная стабильность и доступность пимарадиена позволили использовать его как синтон для получения стероидных аналогов [373].

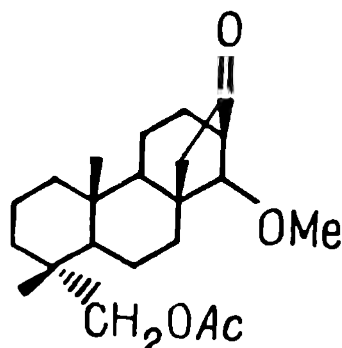


(293) R = CH_3
(294) R = CHO
(295) R = CH_2OH
(296) R = $COOCH_3$

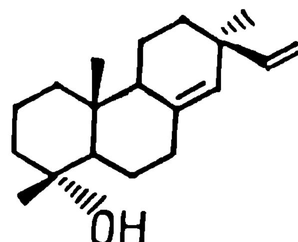
Пимариналь (294) найден в различных видах хвойных, а также в продуктах переработки древесины [143, 335, 374, 375]. Значительные количества пимариналя (до 72%) обнаружены в живице *Pinus pallasiana* [376], из суммы альдегидов этой живицы получены амины, обладающие сильным инсектицидным действием [377].

Пимаринол (295) получен при изучении строения пимаровой кислоты (289) [200]. Этот спирт часто встречается в нейтральной части живиц хвойных, в экстрактивных веществах древесины, в талловых маслах [143, 335, 337, 378]. Из-за доступности пимаровой кислоты и легкости получения пимаринола проведена серия синтезов на его основе [379]. При окислении ацетата пимаринола четырехокисью осмия с последующим восстановлением продуктов выделяют альдегид, окисление которого дает кислоту. Ряд превращений приводит к получению соединения, имеющего скелет гибана (297). Эти работы показывают взаимосвязь дитерпеноидов различных структурных типов.

Метилпимарат (296) в нейтральных продуктах, получаемых из живиц и экстрактивных веществ хвойных, встречается довольно часто. Содержание метилпимарата варьируется в зависимости от источника и составляет примерно 2—5% [119, 335, 380, 381].



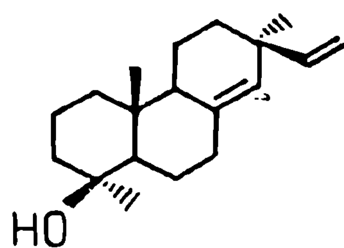
(297)



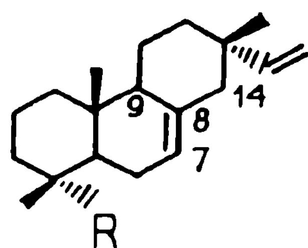
(298)

18-Норпимара-8(14), 15-диен-4α-ол (298) выделен из живицы и экстрактивных веществ ядровой древесины *Pinus silvestris* [50,

337]. Наряду с (298) из этого же источника впервые выделен 19-норпимара-8(14), 15-диен-4β-ол (299), структура которого доказана ПМР-спектром [50].



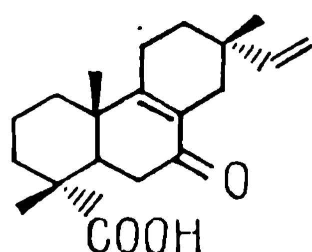
(299)



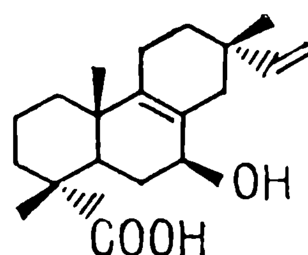
(300) R = CHO
(301) R = CH_2OH
(302) R = CH_3
(303) R = $COOCH_3$

Выделение нордитерпеноидов из живицы, древесины и коры сосны ставит вопрос об их образовании: либо это продукты жизнедеятельности дерева, либо продукты микробиологической деградации соответствующих смоляных кислот.

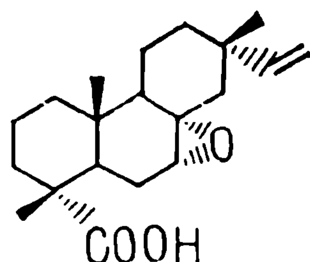
Изопимаровая кислота (290) впервые выделена из живицы, канифоли и древесины *Pinus palustris* [200]. Позже изопимаровая кислота была обнаружена в кислой части живиц всех видов хвойных [300]. Разработан простой способ ее выделения из отечественных бальзамов, в частности из *Pinus cembra* [382]. Значительные количества изопимаровой кислоты содержатся в живицах *Pinus sibirica*, *Larix sibirica* и *L. gmelinii*. Большое число работ посвящено установлению строения изопимаровой кислоты. Было показано, что при озонолизе пимаровой и изопимаровой кислот получается одна и та же трикарбоновая кислота [52]. Дальнейшими исследованиями [383, 384] подтверждена структура и стереохимия изопимаровой кислоты (290). Изопимаровая кислота продолжает оставаться предметом интенсивного изучения. Установлено, что кислотная изомеризация ее приводит к миграции связи 7 в положение 8(9) [370]. Изучена термическая изомеризация кислоты (290). При этом установлено, что при 250° она на 78% переходит в $\Delta^{8,9}$-изопимаровую кислоту (292), которая термически наиболее устойчива [385]. При окислении изопимаровой кислоты кислородом воздуха [386] в мягких условиях также идет миграция двойной связи 7(8) в положение 8(9) с последующим окислением и образованием полифункциональных соединений: 7-оксо- (304) и 7β-окси-$\Delta^{8,9}$-изопимаровой (305), 7α, 8α-эпокси-



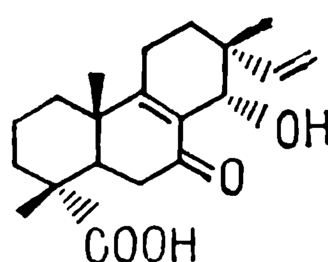
(304)



(305)



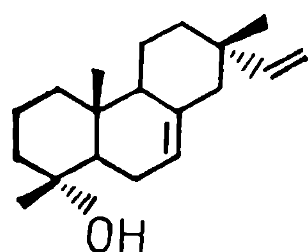
(306)



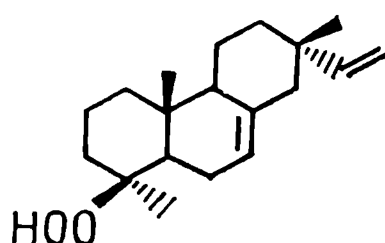
(307)

изопимаровой (306) и 14-окси-7-оксо-8, 9-изопимаровой (307) кислот. Изопимаровая кислота широко используется в синтетических целях, на ее основе получено большое количество производных [367, 369, 371].

Изопимарадиен (302), изопимариналь (300), изопимаринол (301), метилизопимарат (303) впервые были получены синтетически [200], а позже найдены в живицах многих хвойных семейства Pinaceae [60, 143, 335, 376, 387]. Метилизопимарат (303) присутствует в нейтральной части живиц некоторых видов лиственниц и кедров. Он был использован как исходный продукт при изучении циклизации трициклических дитерпеноидов в сильнокислых средах [388], при этом получены тетрациклические дитерпеноиды со скелетом природного соединения — стемарина. Из экстрактивных веществ древесины некоторых видов хвойных наряду с (300)—(302) выделен 18-норизопимара-7, 15-диен-4α-ол (308). При изучении продуктов аутоокисления изопимаровой кислоты (290) было найдено то же соединение. Наличие нордитерпеноидов в живицах и экстрактивных веществах хвойных растений вызвало большой интерес исследователей. Были высказаны предположения, что они являются продуктами микробиологической деструкции соответствующих смоляных кислот или вторичными продуктами метаболизма [389]. Было показано, что при окислении изопимариналя (300) кислородом воздуха при комнатной температуре образуются эпимерные гидроперекиси (309), (310), восстановлением которых получены норспирт (308) и его изомер (311) [390].



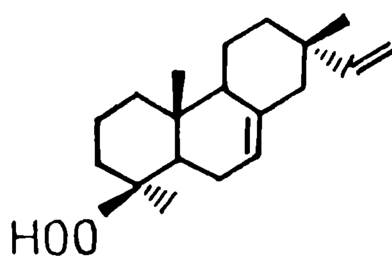
(308)



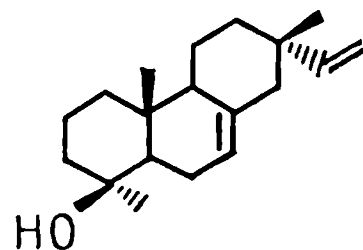
(309)

Так был показан возможный путь образования нордитерпеноидов.

Δ^{8,9}-Изопимаровая кислота (292) найдена в экстрактивных веществах древесины, коры и игл (до 82%) *Pinus quadrifolia* Pave [333], а также в бальзаме *Pinus peuce* [391]. Несколько позже эта кислота была легко обнаружена в бальзамах отечественных хвойных семейства Pinaceae [392]. При исследовании Δ^{8,9}-изопимаровой кислоты получены циклогексиламиновая и бутиламиновая соли, а также ее метиловый эфир (312). Изучены бальзамы 23 видов и подвидов отечественных хвойных и показано, что содержание этой кислоты в них колеблется от 0,1 до 8,6%. Максимальное ее содержание (32%) обнаружено в живице *Pinus strobus* L. [393]. Соответствующие кислоте углеводород, альдегид и спирт довольно редко встречаются в нейтральной части смол. Альдегид Δ^{8,9}-изопимариналь (313) выделен из

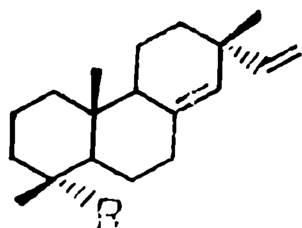


(310)



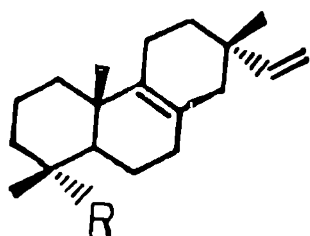
(311)

живицы *Pinus koraiensis* [360], в *Pinus quadrifolia* [333] удалось обнаружить лишь $\Delta^{8,9}$-изопимарадиен (**314**).



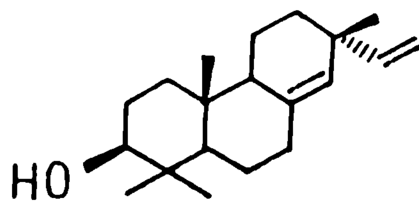
(**312**)	R = $COOCH_3$
(**313**)	R = CHO
(**314**)	R = CH_3

Сандаракопимаровая кислота (**291**) (8, 15-изопимарадиен-18-овая) является изомером изопимаровой кислоты по двойной связи. Впервые выделена из смолы австралийского сандаракового дерева *Callitrus quadrivalvis* методом кристаллизации натриевых солей смоляных кислот [394], а под названием криптопимаровая кислота она выделена из смолы *Cryptomeria japonica* Don. [200]. Бардышев с сотр. [395] выделили сандаракопимаровую кислоту из канифоли *Pinus silvestris* и показали ее распределение в живицах отечественных хвойных растений. Структура и стереохимия кислоты (**291**) доказаны рядом химических превращений и анализом спектральных данных самой кислоты и ее метилового эфира (318) [396, 397]. Позже был осуществлен полный синтез сандаракопимаровой кислоты (**291**) из тестостерона, подтвердивший ее структуру [398].

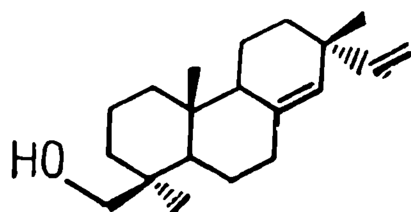


(**315**)	R = CHO
(**316**)	R = CH_2OH
(**317**)	R = CH_3
(**318**)	R = $COOCH_3$

Сандаракопимарадиен (**317**), **сандаракопимариналь** (**315**), **сандаракопимаринол** (**316**) и **метилсандаракопимарат** (**318**) выделены из нейтральной части таллового масла сосны [335]. Нейтральные производные сандаракопимарадиена пока не найдены в живицах хвойных. В этой связи интересно отметить высокое содержание 3β-окси (**319**) и 3β, 18-диоксисандаракопимарадиенов в хвое *Pinus pumila* [263]. Эпимер спирта (**316**) — 19-оксисандаракопимарадиен (**320**) — с аксиальной оксиметиленовой группой выделен из смолы растения *Dacrydium colensoi* [399]. Метилсандаракопимарат (**318**) в нативном виде найден в живице *Pinus silvestris* [381] и получен синтетически при установлении структуры сандаракопимаровой кислоты (**291**) [396, 398].

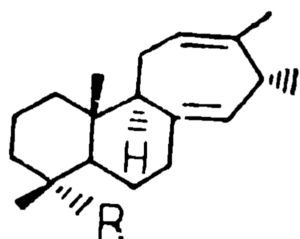


(**319**)



(**320**)

Стробовая кислота (**321**) получена из экстрактивных веществ коры *Pinus strobus*, произрастающей в Северной Америке. Необычным в структуре (**321**) является наличие семичленного цикла. Эта кислота составляет от 8 до 44% смоляных кислот экстрактив-



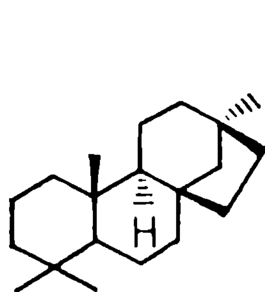
(321) R = COOH
(322) R = $COOCH_3$

ных веществ коры и от 0 до 32% экстрактивных веществ игл [400], но она не найдена в живице и древесине *Pinus strobus* [300, 393]. Стробовая кислота не найдена в смолах хвойных других видов, соединения с углеродным скелетом стробана были получены при циклизации бициклических лабдановых дитерпеноидов [368, 401].

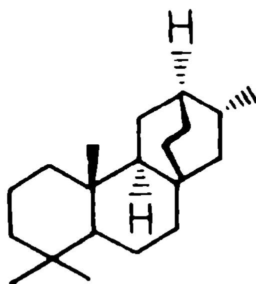
В последние годы большое внимание уделяется изучению терпеноидов спектральными методами. Проведены детальные исследования трициклических дитерпеноидов методом ЯМР ^{13}C [402—404]. Даны химические сдвиги атомов углерода в серии изопимаровых, дегидроабиетановых и абиетановых производных. ИК, ПМР-, масс-спектры и физические константы приведены для дитерпеновых кислот и их производных [54]. Предложено применение двумерной ЯМР-спектроскопии для установления строения производных смоляных кислот [405].

Тетрациклические соединения

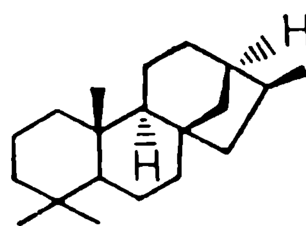
Наличие тетрациклических дитерпеноидов нехарактерно для смол хвойных семейства Pinaceae. Эти соединения встречаются в растениях, относящихся к другим семействам, или в хвойных Южного полушария. В настоящее время известны тетрациклические соединения различных структурных типов: гибаны (323), атизаны (324), каураны (325), трахилобаны (326) и филлокладаны (327). Перечисленные структурные типы биогенетически тесно связаны между собой [406].



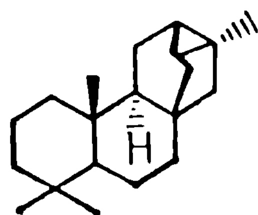
(323)



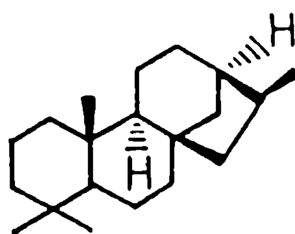
(324)



(325)

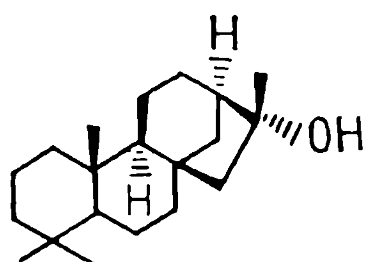


(326)

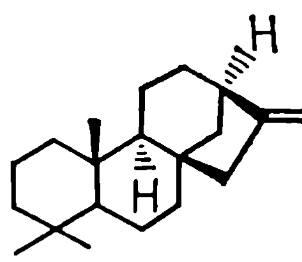


(327)

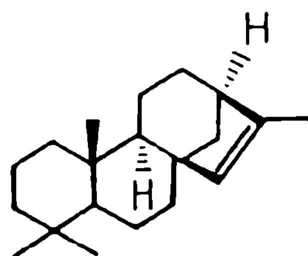
В хвойных растениях семейства Pinaceae найдены только дитерпеноиды филлокладанового типа: филлокладанол (328), филлокладен (329) и изофиллокладен (330), выделенные из живицы *Picea ajanensis*, произрастающей в Хабаровском крае [286]. Структура соединения (328) доказана ИК- и ЯМР-спектрами. Углеводороды (329) и (330) получаются из филлокладанола путем



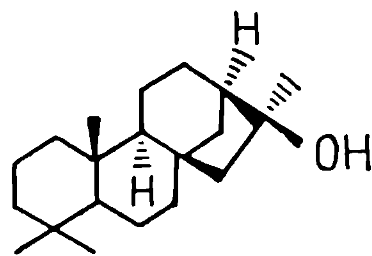
(328)



(329)



(330)



(331)

дегидратации. Ранее сообщалось [286] о выделении изомера филлокладанола — 16β-филлокладанола (**331**) из живицы *Picea ajanensis*. 16β-Филлокладанол (**331**) получен синтетически восстановлением β-эпокси-филлокладена [407], а как природный продукт в живицах хвойных не обнаружен. Сообщение о выделении спирта (**331**) из живицы *Picea ajanensis* не подтвердилось [259].

Описанными выше тремя филлокладановыми производными исчерпываются все известные тетрациклические дитерпеноиды живиц хвойных семейства Pinaceae.

Глава 2

СОСТАВ ЖИВИЦ ХВОЙНЫХ РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА PINACEAE

Леса в СССР составляют 738 млн га. Более двух третей этой площади занято хвойными породами семейства Pinaceae — представителями родов *Pinus*, *Picea*, *Abies* и *Larix* (см. табл. 1) [1, 408]. Лиственница составляет 38,4%, сосна — 15,7, ель — 11,8, кедр — 4,9 и пихта — 4,8%.

Род *Pinus*

Наиболее обширным в семействе Pinaceae является род *Pinus*. Ботаники выделяют около ста видов *Pinus*. По морфологическим признакам род *Pinus* делится на два подрода — *Haploxylon* и *Diploxylon* [1, 2, 409].

Подрод *Haploxylon*

На территории Советского Союза в различных экологических условиях произрастают четыре вида хвойных подрода *Haploxylon*.

Все они принадлежат к одной секции Cembrae и относятся к трем различным видовым рядам [2]:

ряд sibiricae — виды *Pinus sibirica*, *P. cembra*;

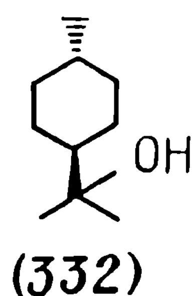
ряд koraiensis — вид *Pinus koraiensis*;

ряд pumilae — вид *Pinus pumila*.

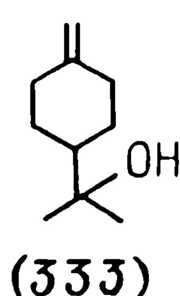
Pinus koraiensis распространен в Хабаровском и Приморском краях, где занимает 44 и 25% лесной площади соответственно [2]. *Pinus pumila* произрастает на Дальнем Востоке, Сахалине и в Восточной Сибири. На западе его ареал перекрывается с ареалом *Pinus sibirica*, распространенным в Западной Сибири, Забайкалье и Алтайском крае. *Pinus cembra* распространен в Украинских Карпатах.

Состав живиц этих четырех видов кедровых сосен детально изучен. В литературе имеются подробные данные о составе моно-, сескви- и дитерпеноидов *Pinus koraiensis*, *P. pumila*, *P. sibirica* и *P. cembra*. По составу монотерпенов живиц эти виды близки, во всех соснах доминирует α-пинен (**17**) (табл. 2). Монотерпены *Pinus koraiensis* отличаются более высоким содержанием β-пинена (**18**) [77], а в живице *Pinus pumila* обнаружен α-туйен (**24**) [103].

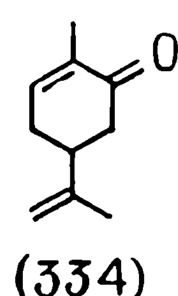
Среди кислородсодержащих соединений в живице *Pinus sibirica* Бардышев с сотр. [75] методом ГЖХ определили 14 монотерпеноидов: α-терпинеол (**35**), α-терпенилацетат (**36**), *транс*-дигидро-α-терпинеол (**332**), γ-терпинеол (**333**), карвон (**334**), камфору (**335**), метилхавикол (**27**), борнеол (**29**), борнилацетат (**30**), изоборнеол (**336**), вербенон (**337**), β-фенхол (**40**) и фенхон (**338**). В живи-



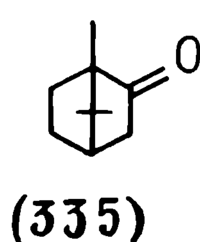
(332)



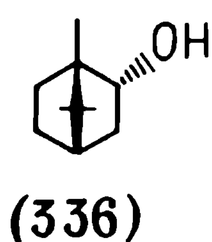
(333)



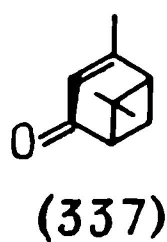
(334)



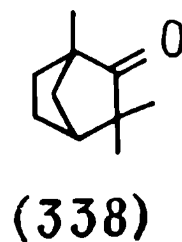
(335)



(336)



(337)



(338)

цах *Pinus koraiensis* и *P. pumila* [421] по спектральным характеристикам идентифицировали α-терпинеол (**35**), линалоол (**39**), α-терпенилацетат (**36**), терпинеол-4 (**34**), борнеол (**29**), борнилацетат (**30**) и сабиненгидрат (**47**). Кроме них в живице *Pinus koraiensis* в незначительных количествах найдены производные α-пинена (**17**): пинан-1-ол (**46**), пинокамфеол (**45**), пинокарвеол (**44**). В живице *Pinus cembra* среди монотерпеноидов идентифицирован метиловый эфир тимола (**31**) [62].

Содержащиеся в живицах этих видов сосен сесквитерпеноиды более многочисленны (табл. 3). В целях систематизации они разбиты в таблице на шесть групп по биогенетическому признаку.

Таблица 2

Состав монотерпеновых углеводородов живиц сосен секции Cembrae

Соединение	*Pinus sibirica* [409]	*P. cembra* [62]	*P. koraiensis* [77]	*P. pumila* [103]
Мирцен (9)	0,9	Следы	0,8	0,5
β-Фелландрен (12)	3,4	»	0,5	3,0
α-Терпинен (13)	0,2	—	—	—
γ-Терпинен (14)	0,2	Следы	Следы	0,5
Терпинолен (15)	3,0	1,5	1,4	6,0
Лимонен (16)	1,5	1,7	7,8	2,7
п-Цимол (26)	0,1	Следы	1,3	Следы
α-Пинен (17)	64,7	60,4	54,2	71,1
β-Пинен (18)	8,9	2,6	20,7	2,7
Δ^3-Карен (19)	15,9	23,8	10,8	1,8
Камфен (21)	1,3	0,9	1,0	2,1
Фенхен (23)	—	1,2	0,7	—
α-Туйен (24)	—	—	—	9,6

Примечание. Здесь и далее содержание компонентов указано в процентах по отношению к рассматриваемой группе соединений. Относительная погрешность определения составляет 10%.

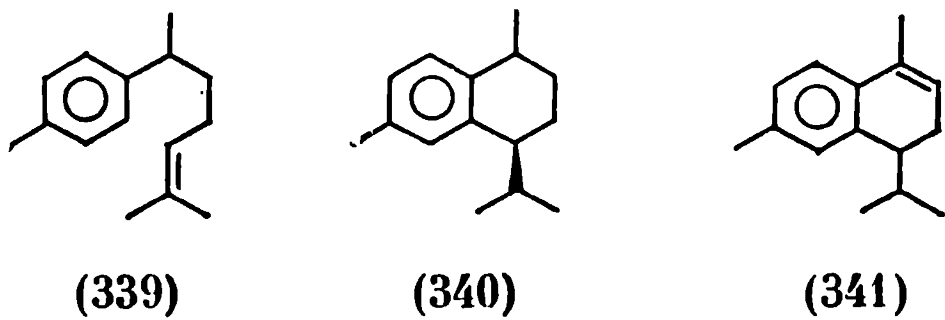
Сравнивая найденные составы, можно отметить, что основным предшественником биосинтеза сесквитерпенов в этих видах является *цис-транс*-фарнезилпирофосфат (*ц-т*-ФПФ) (156), меньшую часть составляют продукты циклизации *транс-транс*-фарнезилпирофосфата (*т-т*-ФПФ) (157). Выявлены особенности содержания сесквитерпенов в живицах различных видовых рядов секции Cembrae. Виды *Pinus sibirica* и *P. cembra*, принадлежащие к одному видовому ряду *sibiricae*, наиболее близки, несмотря на значительные различия экогеографических условий. Наряду с преобладанием в этих видах соединений кадалинового ряда, образующихся при 1, 10-циклизации *ц-т*-ФПФ, в живице *Pinus sibirica* найдено высокое содержание сибирена (118), а в живице *Pinus cembra* — кариофиллена (132) [62, 409]. Вид *Pinus koraiensis* по составу сесквитерпеноидов живицы близок к вышеназванным видам, но в его живице значительный удельный вес занимают соединения лонгифоланового ряда (138), (139) — продукты 1, 11-циклизации *ц-т*-ФПФ (156) и практически отсутствуют соединения селинановой группы [104, 138]. В качестве основных компонентов сесквитерпенов в живице *Pinus koraiensis* идентифицированы кариофиллен (132), лонгифолен (138) и β-бизаболен (62). По составу сесквитерпенов *Pinus pumila* резко отличается от других видов этой секции преобладанием продуктов 1, 6- и 1, 11-циклизации *ц-т*-ФПФ: бизаболенов (62), (63) и лонгифолена (138). Среди кислородсодержащих сесквитерпеноидов сосен секции Cembrae доминируют соединения кадалинового и бизаболанового рядов. δ-Кадинол (**101**) найден во всех четырех видах [138, 410], кроме него в живице *Pinus sibirica* идентифицированы α-бизаболол (64) и эпиэлемол (77) [423], в живицах *Pinus koraiensis* и *P. pumila* —

Таблица 3

Состав сесквитерпеновых углеводородов живиц сосен секции Cembrae

Биогенетическая группа	Соединение	*Pinus sibirica* [409]	*P. cembra* [62]	*P. koraiensis* [77, 104]	*P. pumila* [103, 104]
Ациклическая	β-Фарнезен (60)	—	2,0	Следы	2,7
1, 6-Циклизации *ц-т*-ФПФ	β-Бизаболен (62)	8,5	16,5	11,1	12,5
	α-Бизаболен (63)	—	—	—	41,2
	ar-Куркумен (339)	—	—	1,6	1,5
	Сумма . . .	8,5	16,5	12,7	55,2
1, 10-Циклизации *ц-т*-ФПФ	α-Муролен (98)	—	11,2	11,9	2,8
	γ-Муролен (99)	8,3	3,2	1,1	1,4
	ε-Муролен (100)	7,9	1,2	0,9	Следы
	δ-Кадинен (90)	13,1	7,3	4,1	—
	γ-Кадинен (89)	—	2,8	1,9	—
	α-Илангеи (108)	7,6	0,8	Следы	1,0
	α-Копаен (114)	—	1,0	6,0	1,4
	β-Илангеи (146)	—	2,1	Следы	—
	β-Копаен (144)	—	1,3	—	Следы
	α-Аморфен (105)	—	—	Следы	—
	Каламенен (340)	—	—	»	—
	α-Калакорен (341)	—	—	2,0	—
	Циклосативен (153)	—	Следы	Следы	Следы
	Сумма . . .	36,9	30,9	27,9	6,6
1, 11-Циклизации *ц-т*-ФПФ	Лонгифолен (138)	4,1	1,6	18,8	30,2
	α-Лонгипинен (140)	Следы	5,2	4,6	0,9
	Лонгициклен (152)	1,1	Следы	0,8	1,1
	Сумма . . .	5,2	6,8	24,2	32,2
1, 10-Циклизации *т-т*-ФПФ	γ-Элемен (71)	—	—	Следы	Следы
	Сибирен (118)	9,0	4,3	0,7	0,9
	α-Селинен (114)	—	2,8	Следы	1,1
	β-Элемен (70)	—	Следы	»	0,8
	Сумма . . .	9,0	7,1	0,7	2,8
1, 11-Циклизации *т-т*-ФПФ	α-Гумулен (66)	6,8	4,3	6,6	1,2
	Карнофиллен (132)	15,0	25,1	26,3	1,3
	Сумма . . .	21,8	29,4	32,9	2,5

α-бизаболол, кубебол (111), эпикубебол (112) [421] и трициклический спирт — корайол (149) [196].



(339) **(340)** **(341)**

Нейтральные дитерпеноиды живиц сосен секции Cembra принадлежат к структурным группам цембрана, лабдана, абиетана

Таблица 4

Нейтральные дитерпеноиды живиц сосен подрода *Haploxylon* (секция Cembrae)

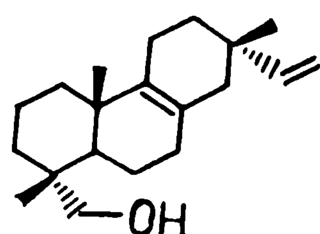
Дитерпеноиды	*P. sibirica* [58, 246, 257, 411, 412]	*P. koraiensis* [46, 233, 246, 281, 360]	*P. cembra* [62]	*P. pumila* [103, 262, 268]
Моноциклические:				
цембрен (161)	+	+	+	—
изоцембрен (162)	+	+	—	—
неоцембрен (163)	+	+	—	—
изоцемброл (164)	+	+	+	+
4-эпиизоцемброл (165)	+	+	+	+
Бициклические:				
маноилоксид (229)	—	+	+	+
13-эпиманоилоксид (230)	—	+	—	—
пумилоксид (212)	—	—	—	+
антикопалол (178)	+	+	+	+
***цис*-абиенол (217)**	—	+	—	+
13*E*-лабд-8(20),13-диен-15-аль (210)	—	—	—	+
13Z-лабд-8(20),13-диен-15-аль (211)	—	—	—	+
метилантикопалат (201)	—	—	—	+
метилизокупрессат (185)	+	+	+	—
изоагатолаль (182)	+	+	+	—
агатадиол (180)	+	+	+	—
метилламбертианат (191)	+	+	+	—
пинусолид (192)	+		+	—
Трициклические:				
абиетадиен (252)	+	—	+	+
дегидроабиетан (266)	+	—	—	+
изопимарадиен (302)	—	+	+	—
метилизопимарат (303)	—	+	+	—
метилдегидроабиетат (269)	—	+	+	+
абиетиналь (251)	+	+	—	+
дегидроабиетиналь (267)	—	+	+	+
изопимариналь (300)	+	+	+	+
изопимаринол (301)	+	+	+	+
палюстраль (286)	+	+	+	+
дегидроабиетинол (265)	+	+	+	—
абиетинол (253)	+	+	+	—
палюстрол (288)	—	+	+	—
метилабиетат (254)	—	—	—	+
изопимара-8,15-диен-18-ол (342)	—	+	+	+

Примечание. Здесь и далее: минус — вещество не обнаружено, плюс — оно присутствует.

и изопимарана (табл. 4). Из дитерпеновых фракций живиц *Pinus sibirica* и *P. koraiensis* выделено несколько моноциклических цембрановых дитерпеноидов: цембрен (**161**), изоцембрен (**162**), неоцембрен (**163**), изоцемброл (**164**) и 4-эпиизоцемброл (**165**). В живице *Pinus cembra* из моноциклических дитерпеноидов найдены цемб-

рен, изоцемброл и 4-эпиизоцемброл. Для *Pinus pumila* характерно низкое содержание цембрановых соединений.

Бициклические дитерпеноиды лабданового типа найдены во всех живицах кедровых сосен секции Cembrae (см. табл. 4). Наиболее распространенными бициклическими дитерпеноидами являются изоагатолаль (182), метилизокупрессат (185), агатадиол (180) и пинусолид (192). Эти соединения характерны для *Pinus sibirica*, *R. koraiensis* и *P. cembra*. *Pinus pumila* резко отличается от вышеперечисленных видов. В его живице обнаружены другие лабданоиды — метиланткопалат (201), пумилоксид (212), *E*- и *Z*-лабддиенали (210) и (211), *цис*-абиенол (217) [77, 262, 268]. Такое различие неслучайно и может быть объяснено осуществлением разных путей метаболизма общего для них лабданового предшественника — антикопалола (178), который присутствует в живицах всех рассматриваемых видов. Если в *Pinus sibirica*, *P. koraiensis* и *P. cembra* происходит биологическое окисление антикопалола до агатадиола и далее до изоагатолаля (182), то в *Pinus pumila* следующей стадией его метаболизма является, по-видимому, окисление оксиметильной группы до альдегидной (соединения (210) и (211)). Это подтверждается тем, что в *Pinus pumila* найденные лабданоиды являются продуктами дальнейшего превращения альдегидов (210) и (211), но не агатадиола (180).



(342)

Нейтральные трициклические дитерпеноиды в живицах кедровых сосен распределены неравномерно и по составу, и по количественному содержанию. В живицах *Pinus sibirica* и *P. pumila* содержатся трициклические углеводороды абиетадиен (252) и дегидроабиетан (266), а в живицах *Pinus koraiensis* и *P. cembra* — изопимарадиен (302). Наличие метилизопимарата (303) и метилдегидроабиетата (269) характерно для *Pinus koraiensis*.

Основными смоляными кислотами в живицах *Pinus sibirica*, *P. cembra и P. koraiensis* являются абиетиновая (250) и изопимаровая (290) кислоты (табл. 5). Особенностью кислой части живиц кедровых сосен является наличие бициклических кислот. Качественный состав их различен. Ламбертиановая кислота (189) характерна для *Pinus sibirica*, *P. koraiensis* и *P. cembra*. В живице *Pinus pumila* найдены бициклическее кислоты — антикопаловая (200), 19—О-сукцинилагатоловая (206) и 3β-оксиантикопаловая (208). Содержание трициклических смоляных кислот в живице *Pinus pumila* значительно ниже, чем в живицах других кедровых сосен секции Cembrae.

Подрод *Diploxylon*

Подрод *Diploxylon* представлен шестью видами сосен пяти видовых рядов [1]:

ряд Sylvestris — виды *Pinus silvestris*, *P. kochiana*;

ряд Nigrae — вид *Pinus pallasiana*;

Таблица 5

Дитерпеновые кислоты живиц сосен секции Cembrae подрода *Haploxylon*

Кислоты	*Pinus sibirica* [76, 323]	*P. koraiensis* [77, 323]	*P. cembra* [62]	*P. pumila* [103]
Бициклические:				
изокупрессовая (184)	+	—	+	—
15-O-сукцинилизокупрессовая (187)	+	—	—	—
ламбертиановая (189)	+	+	+	—
сциадоповая (188)	+	—	—	—
19-O-сукцинилагатоловая (206)	—	—	—	+
3β-оксиантикопаловая (208)	—	—	—	+
антикопаловая (200)	—	—	—	+
3β-ацетоксиантикопаловая (209)	—	—	—	+
Трициклические (в % к общей сумме кислот):				
абиетиновая (250)	32,0	26,0	30,3	9,2
дегидроабиетиновая (268)	10,0	13,2	4,6	1,2
пимаровая (289)	Следы	1,0	—	—
изопимаровая (290)	30,0	32,0	21,4	15,9
сандаракопимаровая (291)	—	—	0,5	1,0
неоабиетиновая (280)	4,0	6,9	2,2	3,5
палюстровая (287)/левопимаровая (277)	1,0	Следы	3,5	2,8
$\Delta^{8,9}$-изопимаровая (292)	—	—	—	17,1

ряд Halepenses — вид *Pinus brutia*;
ряд Montanae — вид *Pinus mugo*;
ряд Sinenses — вид *Pinus densiflora*.

По всей территории СССР в зоне умеренных широт произрастает *Pinus silvestris*. Другим представителем этого ряда является *Pinus kochiana*, произрастающая на Кавказе и в Крыму. Там же находятся ареалы *Pinus pallasiana* и *P. brutia*. Сосны *Pinus pityusa* и *P. eldarica* образуют обширные рощи на Кавказе [2]. В Украинских Карпатах проходит восточная граница ареала *Pinus mugo*, на юге Приморья встречаются *Pinus densiflora* и ее гибриды *Pinus funebris*. На территории Грузии произрастает интродуцированный вид итальянской сосны *Pinus pinea*. Химическому составу живиц сосен подрода *Diploxylon*, произрастающих в Советском Союзе, посвящен ряд работ [76, 111, 119, 375, 413, 414].

Исследования монотерпенов семи видов подрода *Diploxylon* показали, что в живицах всех сосен, кроме *Pinus pinea*, основным компонентом монотерпеновых фракций является α-пинен (17) (табл. 6). В живице *Pinus pinea* доминирует лимонен (16), содержание которого составляет 97%. Среди кислородсодержащих монотерпеноидов в живицах сосен подрода *Diploxylon* чаще всего встречается α-терпинеол (35). Он является доминирующим компо-

Таблица 6

Состав монотерпеновых углеводородов живиц сосен подрода *Diploxylon*

Соединение	*Pinus silvestris* [76]	*P. kochiana* [119]	*P. eldarica* [413]	*P. pityusa* [413]	*P. pinea* [414]	*P. funebris* [111]	*P. pallasiana* [372]
Мирцен (9)	1,8	0,5	Следы	Следы	Следы	2,3	—
β-Фелландрен (12)	1,0	1,3	»	»	—	25,0	2,5
α-Терпинен (13)	—	—	—	—	—	—	—
γ-Терпинен (14)	0,5	—	Следы	Следы	—	0,8	—
Терпинолен (15)	3,5	0,5	—	3,6	—	—	—
Лимонен (16)	1,4	2,6	Следы	Следы	97,0	2,9	—
n-Цимол (26)	Следы	—	—	—	—	—	—
α-Пинен (17)	50,1	46,7	83,5	57,0	0,8	50,1	91,8
β-Пинен (18)	1,4	46,3	13,0	3,9	Следы	17,5	2,6
Δ^3-Карен (19)	39,7	1,6	3,0	34,0	»	Следы	—
Камфен (21)	0,5	0,5	Следы	Следы	»	0,9	3,1

нентом монотерпеноидов *Pinus silvestris*. Кроме него в живице этого вида идентифицированы α-терпенилацетат (36), терпинеол-4 (34), борнилацетат (30), метилхавикол (27), борнеол (29), изоборнеол (335), камфора (336) и вербенон (337) [75]. В живице *Pinus kochiana* найдены α-терпенилацетат, α-терпинеол, метилэвгенол (28), метилхавикол и пинокарвеол (44) [119], в живицах видов *Pinus pityusa* и *P. eldarica* — α-терпинеол, терпинеол-4, сабиненгидрат (47) и *n*-цимен-8-ол (41) [413]. Дальневосточный вид *Pinus funebris* отличается от других видов высоким содержанием ароматических соединений — метилэвгенола (28) и его изомера 2, 4-диметоксиаллилбензола. Из живицы этого вида также выделены α-терпенилацетат, α-терпинеол, терпинеол-4, борнилацетат и сабиненгидрат [111].

Известны составы сесквитерпеновых углеводородов живиц сосен подрода *Diploxylon* (табл. 7.) По основным направлениям биосинтеза сесквитерпенов виды сосен можно разделить на две группы. В первой (*Pinus silvestris*, *P. kochiana*, *P. pallasiana*, *P. funebris*, *P. mugo*) основным предшественником сесквитерпеноидов является *ц-т*-ФПФ, а для второй (*Pinus pityusa*, *P. eldarica*, *P. pinea*) характерно преобладание продуктов 1, 11-циклизации *т-т*-ФПФ. В живицах *Pinus pityusa*, *P. eldarica* и *P. pinea*, относящихся ко второй группе, практически отсутствуют соединения кадалинового ряда, а в качестве основных компонентов сесквитерпенов живиц найдены кариофиллен (132), α-гумулен (66) и лонгифолен (138). Основным направлением биосинтеза сесквитерпенов в *Pinus silvestris* является образование соединений кадалинового ряда: муроленов (98)—(100) и кадиненов (89)—(92). Другим направлением, представленным в *Pinus silvestris* в значительных количествах, является 1, 11-циклизация *ц-т*-ФПФ

Таблица 7

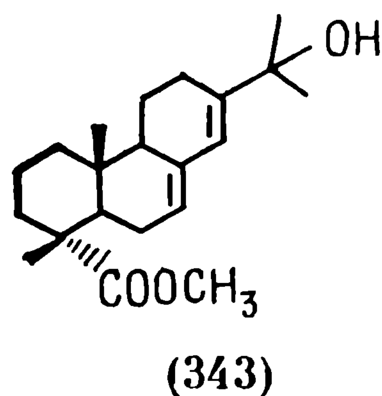
Состав сесквитерпеновых углеводородов живиц сосен подрода *Diploxylon*

Биогенетическая группа	Соединение	*Pinus silvestris* [409]	*P. kochiana* [119]	*P. eldarica* [413]	*P. pityusa* [413]	*P. pinea* [414]	*P. funebris* [111]	*P. pallasiana* [372]
1, 6-Циклизации *ц-т*-ФПФ	β-Бизаболен (62)	—	—	—	—	—	—	2,0
1, 10-Циклизации *ц-т*-ФПФ	α-Муролен (98)	23,1	11,1	—	—	2,6	—	—
	γ-Муролен (99)	10,5	5,2	—	—	—	—	—
	ε-Муролен (100)	2,1	2,7	—	—	—	—	—
	γ-Кадинен (89)	8,0	—	—	—	—	—	—
	δ-Кадинен (90)	—	2,3	—	—	—	—	4,6
	α-Копаен (144)	10,1	4,9	—	—	—	—	Следы
	β-Копаен (145)	—	2,0	—	—	—	—	—
	α-Иланген (108)	—	—	—	—	—	—	—
	Гермакрен *D* (82)	—	64,9	—	—	—	—	90,3
	Сумма . . .	53,8	93,1	—	—	2,6	—	94,9
1, 11-Циклизации *ц-т*-ФПФ	Лонгифолен (138)	16,8	2,2	8,9	23,0	10,9	78,6	1,0
	α-Лонгипинен (140)	4,0	—	Следы	2,2	2,3	2,5	—
	Изолонгифолен (139)	4,6	—	—	—	—	—	—
	Лонгициклен (125)	5,6	3,3	Следы	3,5	—	2,2	Следы
	Сумма . . .	31,0	5,5	8,9	28,7	13,2	83,3	1,0
1, 10-Циклизации *т-т*-ФПФ	Сибирен (118)	1,8	—	—	—	—	—	—
1, 11-Циклизации *т-т*-ФПФ	α-Гумулен (67)	—	—	16,9	13,6	12,1	1,5	—
	Кариофиллен (132)	4,4	—	73,3	56,0	72,1	11,5	—
	Сумма . . .	4,4	—	90,2	69,6	84,2	13,0	—

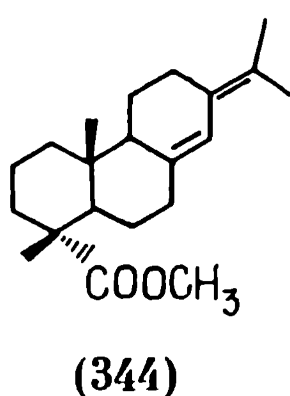
с образованием лонгифолена (**138**) и α-лонгипинена (**140**). Среди сесквитерпенов вида *Pinus kochiana*, относящегося к этому же видовому ряду, доминирует гермакрен *D* (62%), содержание последнего в *Pinus pallasiana* достигает 90,3%. По-видимому, биосинтез сесквитерпенов в нем практически останавливается на первой стадии 1, 10-циклизации *ц-т*-ФПФ. В *Pinus funebris* [111], как и в других видах хвойных дальневосточного региона, доминируют соединения лонгифоланового ряда — лонгифолен (**138**), α-лонгипинен (**140**) и лонгициклен (**152**), содержание которых в сумме достигает 83% от сесквитерпеновой фракции. В живице *Pinus mugo* [85] найдены муролены (**98**) и (**99**), γ-кадинен (**89**), α-гумулен (**66**) и селинены (**114**) и (**115**).

В литературе почти нет сведений о кислородсодержащих сесквитерпеноидах сосен подрода *Diploxylon*. Имеются лишь данные о сесквитерпеновых соединениях *Pinus pallasiana* [372] и *P. funebris* [111]. Из живицы *Pinus pallasiana* выделены в следовых количествах 5*S*, 8*S*-гермакра-1*E*, 6*E*-диен-5-ол (**83**), кубебол (**111**), эпикубебол (**112**) и δ-кадинол (**101**). В живице *Pinus funebris* найдены кубебол, эпикубебол, кариофиллен-α-оксид (**134**) и лонгиборнеол (**141**), последний является основным в кислородсодержащей сесквитерпеновой фракции.

В высококипящей нейтральной части живиц сосен подрода *Diploxylon* содержатся соединения абиетанового и пимаранового типов, эти дитерпеноиды являются преобладающими (табл. 8). Пимаринол (**295**) и изопимаринол (**301**) найдены в живицах шести видов сосен. Пимарадиен (**293**), пимариналь (**294**) и изопимариналь (**300**) характерны для *Pinus silvestris*, *P. funebris*, *P. pallasiana*. *Pinus funebris* является гибридом *P. silvestris* и *P. densiflora*. Поэтому интересно сопоставить состав терпеноидов живицы *Pinus funebris* с составом терпеноидов живиц «родительских» видов. Так, из живицы *Pinus funebris*, кроме основных дитерпеноидов пимарового типа, выделены моноциклические цембрановые соединения — цембрен (**161**), содержание которого 8,5%, изоцемброл (**164**) и 4-эпиизоцемброл (**165**). Содержание последних достигает 50% от всей кислородсодержащей фракции дитерпеноидов. В других видах сосен подрода *Diploxylon* не были обнаружены цембрановые соединения, но в литературе нет данных о химическом составе смолы *Pinus densiflora*. Таким образом, *Pinus funebris* является пока единственным видом подрода *Diploxylon*, имеющим в составе живицы цембрановые дитерпеноиды.



(**343**)



(**344**)

В кислой части живиц всех видов сосен подрода *Diploxylon*, в отличие от нейтральных дитерпеноидов, преобладают соединения абиетанового типа (табл. 9). В *Pinus silvestris* основными смоляными кислотами являются абиетиновая (**250**), дегидроабиетиновая (**268**) и палюстровая (**287**)/левопимаровая

Таблица 8

Распределение нейтральных дитерпеноидов в живицах сосен подрода *Diploxylon*

Соединение	*Pinus silvestris* [416]	*P. kochiana* [119]	*P. eldarica* [413]	*P. pityusa* [413]	*P. pinea* [414]	*P. funebris* [111]	*P. pallasiana* [372]
Цембрен (161)	—	—	—	—	—	+	—
Изоцемброл (164)	—	—	—	—	—	+	—
4-Эпиизоцемброл (165)	—	—	—	—	—	+	—
Абиетадиен (252)	—	+	—	—	—	—	—
Дегидроабиетан (266)	+	—	+	+	—	+	—
Пимарадиен (292)	+	+	—	—	—	+	+
Изопимарадиен (301)	—	+	+	+	—	+	+
Метилдегидроабиетат (269)	+	+	—	+	+	+	—
Метилабиетат (254)	+	+	—	+	—	—	—
15-Оксиметилабиетат (343)	—	+	+	+	—	+	+
Метилнеоабиетат (344)	+	—	—	—	—	—	—
15-Оксиметилдегидроабиетат (273)	—	+	+	+	+	+	+
Метилизопимарат (302)	+	+	—	—	—	—	—
Абиетиналь (251)	+	—	—	—	—	—	—
Дегидроабиетиналь (267)	+	—	—	+	—	—	—
Пимариналь (294)	+	—	—	—	—	+	+
Изопимариналь (300)	+	—	+	+	—	+	+
Пимаринол (295)	+	+	+	+	+	+	+
Изопимаринол (301)	+	+	+	+	+	+	+
Палюстрол (286)	+	—	—	—	—	—	—
Абиетинол (253)	+	—	—	—	—	—	—

Таблица 9

Распределение смоляных кислот в живицах сосен подрода *Diploxylon*

Кислота	*Pinus silvestris* [76]	*P. kochiana* [119]	*P. eldarica* [413]	*P. pityusa* [413]	*P. pinea* [414]	*P. funebris* [111]	*P. pallasiana* [372]
Абиетиновая (250)	17,9	9,0	34,5	38,2	37,5	24,7	29,5
Дегидроабиетиновая (268)	17,2	16,0	7,0	3,7	12,2	42,4	11,0
Пимаровая (289)	11,2	6,0	—	—	3,3	5,7	4,5
Изопимаровая (290)	4,4	Следы	17,9	15,1	18,7	11,3	14,0
Сандаракопимаровая (291)	Следы	Следы	2,0	Следы	1,0	—	—
Неоабиетиновая (280)	13,1	9,0	15,0	9,5	11,5	2,0	4,0
Палюстровая (287)/левопимаровая (277)	35,9	59,0	23,5	33,3	15,9	13,8	37,0
цис-Коммуновая (216)	—	—	—	—	—	—	+

(**277**). *Pinus pityusa* и *P. eldarica* по составу смоляных кислот близки к *Pinus silvestris*, отличаются лишь низким содержанием дегидроабиетиновой кислоты. В *Pinus kochiana* доминируют палюстровая/левопимаровая кислоты.

В литературе имеются достаточно подробные сведения о составе живиц четырех видов сосен, входящих в секцию Cembrae подрода *Haploxylon*, и семи видов сосен, относящихся к подроду *Diploxylon*. По составу дитерпеноидов сосны подрода *Haploxylon* резко отличаются от сосен подрода *Diploxylon*. К характерным соединениям сосен подрода *Haploxylon* следует отнести моноциклические дитерпеноиды цембранового типа и бициклические соединения — агатадиол (**180**), метилламбертианат (**191**) и пинусолид (**192**). В семи соснах подрода Diploxylon, произрастающих в различных экологических условиях, основными дитерпеноидами являются трициклические соединения пимарового и абиетанового типов. Эти данные могут служить хемотаксономическими признаками для сосен подродов *Haploxylon* и *Diploxylon*. Проведенные ранее исследования Мирова [42] подтверждают, что цембрановые соединения характерны для сосен подрода *Haploxylon*. Автор [42] выделил цембрен из нескольких видов, относящихся к этому подроду (*Pinus albicaulis*, *P. flexilis*, *P. armandi*, *P. peuce и P. thunbergii*).

Род *Picea*

Род *Picea* включает 37—50 видов [1, 2, 408] и делится на три секции: Picea, Casicta и Omorica. В Советском Союзе в естественных условиях произрастают семь видов елей, представляющих все секции рода *Picea* [2]. Ели секции Picea объединены в три видовых ряда. Ряд Obovatae объединяет два вида. *Picea schrenkiana*, зона произрастания которой Средняя Азия, и *Picea obovata*, имеющая обширный ареал в зоне умеренных широт СССР. Ряд Glehninae включает *Picea glehnii*, произрастающую на юге Сахалина, и *Picea koraiensis*, ареал которой Южное Приморье. Ряд Exelsae представлен гибридом *Picea exelsa* × *Picea abies*, распространенной в западных областях нашей страны. К секции Picea относится гибрид *Picea exelsa* × *Picea abies* — *Picea fennica*. Секция Casicta представлена в СССР *Picea ajanensis*, произрастающей в районах, прилегающих к южной части Охотского моря, и в Приморье. *Picea orientalis* является в СССР единственным видом секции Omorica, ареал ее расположен в горах Кавказа.

Изучены терпеноиды живиц шести видов хвойных, произрастающих на территории Советского Союза и относящихся к роду *Picea*. Исследование состава монотерпеновых фракций живиц елей показало, что основными компонентами всех видов являются α-и β-пинены (табл. 10). Из кислородсодержащих монотерпеновых соединений в *Picea obovata* и *P. ajanensis* найдены борнилацетат (**30**), камфора (**336**), борнеол (**29**) и α-терпинеол (**35**) [80], в *Picea glehnii* содержатся α-терпинеол и терпинеол-4 (**34**) [83].

Таблица 10

Состав монотерпеновых углеводородов живиц рода *Picea*

Соединение	*P. obovata* [80]	*P. excelsa* [76]	*P. ajanensis* [81]	*P. koraiensis* [81]	*P. glehnii* [81, 82]	*P. orientalis* [380]
Мирцен (9)	Следы	2,7	Следы	Следы	Следы	2,5
β-Фелландрен (12)	»	4,9	23,9	5,4	3,5	14,5
γ-Терпинен (14)	—	Следы	Следы	0,7	Следы	—
Терпинолен (15)	—	1,3	0,5	1,7	0,5	—
Лимонен (16)	14,0	5,9	2,4	3,4	1,4	—
п-Цимол (26)	—	Следы	Следы	Следы	Следы	—
α-Пинен (17)	58,0	43,9	40,5	47,8	82,4	19,3
β-Пинен (18)	17,0	33,2	30,1	29,1	9,3	38,7
Δ^3-Карен (19)	10,0	7,1	1,7	9,8	0,5	6,8
Камфен (21)	Следы	0,6	0,5	0,8	0,8	2,2
α-Туйен (24)	—	Следы	Следы	Следы	Следы	—

В состав живицы *Picea koraiensis* входят монотерпеноиды α-терпинеол, борнеол, пинан-1-ол (**46**), метилэвгенол (**28**), сабиненгидрат (**47**), α-терпенилацетат, борнилацетат [415]. Доминирующим монотерпеноидом во всех перечисленных видах елей является α-терпинеол [80, 81, 415]. Бардышев с сотр. [75] в живице *Picea exelsa* идентифицировали 14 кислородсодержащих монотерпеноидов.

Сравнительный анализ содержания сесквитерпеноидов в живицах елей свидетельствует прежде всего о значительных региональных отличиях (табл. 11). Так, все виды Дальнего Востока — *Picea ajanensis*, *P. glehnii* и *P. koraiensis* характеризуются высоким содержанием соединений кадалинового ряда. Особенно сильно это направление биосинтеза выражено в *Picea ajanensis*, где среди сесквитерпеноидов доминируют γ-кадинен (**89**) и α-кадинол (**87**). Кроме α-кадинола во фракции кислородсодержащих соединений живицы этого вида найдены Т-кадинол (**88**), Т-муролол (**97**), оплопанон (**128**), бизаболол (**64**), спатчуленол (**151**) и аянол (**120**) [125, 158]. В камчатской популяции *Picea ajanensis* идентифицирован 5*S*, 8*S*-гермакра-1*E*, 6*E*-диен-5-ол (**83**), который легко изомеризуется в кадинолы (**87**), (**88**) и Т-муролол (**97**) [122]. Возможно, последние являются продуктами превращения спирта (**83**) в процессе переработки живицы. Среди сесквитерпенов *Picea glehnii* и *P. koraiensis* становится заметным содержание продуктов, образующихся из *т*-*т*-ФПФ, прежде всего сибирена (**118**) и кариофиллена (**132**). В этих видах обнаружен и новый спирт спиранового типа — глеенол (**125**) [162], который биогенетически близок к кубеболам (**111**) и (**112**), доминирующим во фракциях кислородсодержащих сесквитерпеноидов. В живице *Picea glehnii* обнаружен еще один спирт кадалинового ряда — эпикубенол (**109**) [82], а в *Picea koraiensis* — гермакрадиенол (**83**), неролидол (**61**) и аянол (**120**) [415]. По сесквитерпеноидам *Picea obovata* отличается от видов, встречающихся на Дальнем Востоке, прежде всего преобладанием соединений лонгифоланового ряда — лонгифолена (**138**) и α-лонгипинена (**140**). Среди сесквитерпенов *Pi*-

Таблица 11

Состав сесквитерпеновых углеводородов живиц рода *Picea*

Биогенетическая группа	Соединение	*P. obovata* [409]	*P. ajanensis* [104]	*P. koraiensis* [104]	*P. glehnii* [104]	*P. orientalis* [380]
Ациклическая	β-Фарнезен (60)	—	3,1	4,4	3,0	—
1, 6-Циклизации *ц-т* ФПФ	β-Бизаболен (62)	0,4	Следы	2,0	1,7	—
	ar-Куркумен (339)	—	1,2	0,3	1,1	—
	Сумма . . .	0,4	1,2	2,3	2,8	—
1, 10-Циклизации *ц-т*-ФПФ	α-Муролен (98)	—	2,4	1,3	3,9	7,5
	γ-Муролен (99)	1,5	3,2	Следы	—	1,6
	ε-Муролен (100)	—	0,9	0,6	Следы	—
	δ-Кадинен (90)	—	15,0	4,0	3,9	—
	γ-Кадинен (89)	3,7	13,5	24,6	24,1	2,4
	Каламенен (340)	—	Следы	0,1	1,4	—
	β-Копаен (145)	—	»	1,2	—	—
	α-Копаен (144)	—	0,5	3,2	3,9	21,1
	α-Иланген (108)	27,1	0,4	3,0	3,1	—
	β-Иланген (146)	—	Следы	—	—	—
	α-Аморфен (105)	—	—	0,2	—	—
	Циклосативен (153)	—	Следы	3,0	3,1	—
	Сумма . . .	32,3	35,9	41,2	43,4	32,6
1, 11-Циклизации *ц-т*-ФПФ	Лонгифолен (138)	44,0	5,0	8,9	9,2	0,9
	α-Лонгипинен (140)	0,1	5,6	4,3	0,7	—
	Лонгициклен (152)	10,5	0,2	2,6	1,1	—
	Изолонгифолен (139)	5,1	—	—	—	—
	Сумма . . .	59,7	10,8	15,8	11,0	0,9
1, 10-Циклизации *т-т*-ФПФ	γ-Элемен (71)	—	0,5	Следы	Следы	—
	β-Элемен (70)	—	Следы	»	—	—
	Сибирен (118)	1,4	1,7	13,3	19,7	2,2
	α-Селинен (114)	—	—	2,5	2,6	—
	Сумма . . .	1,4	2,2	15,8	22,3	2,2
1, 11-Циклизации *т-т*-ФПФ	α-Гумулен (66)	0,5	24,8	11,3	2,8	10,0
	Карпофиллен (132)	0,8	11,8	8,7	10,1	52,0
	Сумма . . .	1,3	36,6	20,0	12,9	62,0

Таблица 12

Распределение нейтральных дитерпеноидов в живицах елей рода *Picea*

Дитерпеноиды	*P. obovata* [278, 341]	*P. excelsa* [278]	*P. ajanensis* [278, 286, 341]	*P. glehnii* [278]	*P. koraiensis* [278]	*P. orientalis* [380]
Алифатические:						
геранпллиналоол (159)	+	+	+	—	+	—
Моноциклические:						
цембрен (161)	+	+	+	+	—	—
неоцембрен (163)	+	—	—	—	—	—
изоцемброл (164)	+	+	—	+	—	—
Бициклические:						
13-эпиманоол (225)	—	—	+	—	—	—
эпиманоилоксид (230)	+	—	+	—	—	+
цис-абиенол (217)	+	+	+	+	+	+
лабд-13*E*-ен-8α, 15-диол (198)	—	—	+	—	—	—
Трициклические:						
абиетадиен (252)	+	+	—	+	+	—
дегидроабиетан (266)	+	+	—	+	+	+
метилабиетат (254)	—	+	—	+	+	—
метилдегидроабиетат (269)	—	+	—	+	+	—
абиетиналь (251)	+	+	—	+	+	—
дегидроабиетиналь (267)	+	+	—	+	+	+
палюстраль (286)	+	—	—	—	+	—
изопимариналь (300)	+	—	—	—	+	+
пимариналь (294)	—	—	—	—	—	+
абиетинол (253)	+	+	—	+	+	—
дегидроабиетинол (265)	+	+	—	+	+	—
изопимаринол (301)	—	—	—	—	—	+
15-оксиметилдегидроабиетат (273)	—	—	—	—	—	+
Тетрациклические:						
филлокладен (329)	—	—	+	—	—	—
изофиллокладен (330)	—	—	+	—	—	—
филлокладен-16α-ол (328)	—	—	+	—	—	—

cea orientalis доминируют продукты 1, 11-циклизации *т-т*-ФПФ — кариофиллен (132) и α-гумулен (66), и практически отсутствуют лонгифолен (138) и бициклические сесквитерпены кадалинового ряда. Резкое отличие в содержании различных биогенетических групп сесквитерпеноидов, как и отдельных соединений, представляет интерес для хемотаксономии рода *Picea*.

По распределению нейтральных дитерпеноидов виды елей резко отличаются (табл. 12). В живицах *Picea obovata*, *P. excelsa* и *P. glehnii* (секция Picea) среди нейтральных дитерпеноидов найдены моноциклические соединения — цембрен (161) и изоцембрен (162), а из бициклических — *цис*-абиенол (217). Трициклические дитерпеноиды представлены в основном соединениями абиетанового типа, из которых доминирует дегидроабиетинол (265). По составу дитерпеноидов *Picea koraiensis*, принадлежащая к секции Picea, весьма заметно отличается от других видов елей этой секции. В нейтральной дитерпеновой части *Picea koraiensis* не найдены

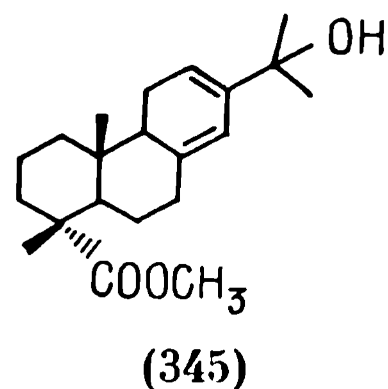
Таблица 13

Состав смоляных кислот живиц елей рода *Picea*

Кислота	*P. obovata* [323]	*P. excelsa* [76]	*P. ajanensis* [81]	*P. koraiensis* [81]	*P. glehnii* [81]	*P. orientalis* [380]
Абиетиновая (250)	4 0	8,9	20,0	18,4	22,5	5,2
Неоабиетиновая (280)	Следы	2,7	5,2	6,5	10,3	8,3
Дегидроабиетиновая (268)	71,0	42,0	48,0	24,0	21,6	43,2
Палюстровая (287)/левопимаровая (277)	15,0	26,0	12,5	18,9	23,0	18,0
Пимаровая (289)	3,0	2,6	—	Следы	2,7	0,5
$\Delta^{8,9}$изопимаровая (292)	—	Следы	Следы	»	Следы	—
Сандаракопимаровая (291)	—	5,4	1,5	»	4,2	4,2
Изопимаровая (290)	6,0	12,3	13,0	32,0	15,7	—

цембрановые дитерпеноиды, а основными соединениями этого вида являются *цис*-абиенол (217), абиетадиен (252), дегидроабиетан (266) и абиетинол (253). В дитерпеновой фракции живицы *Picea ajanensis* (секция Casicta) найдены в большом количестве тетрациклические дитерпеноиды — филлокладен (329), изофиллокладен (330) и филлокладан-16α-ол (328) [341, 286]. К минорным компонентам этого вида относятся цембрен (161), маноилоксид (229), эпиманоилоксид (230) и эпиманоол (225). Соединения филлакладанового типа впервые обнаружены в живицах семейства Pinaceae, их можно использовать в таксономии как характерный признак елей секции Casicta. Для *Picea ajanensis* характерно также отсутствие в нейтральной части живицы трициклических соединений абиетанового и пимаранового типов.

Состав нейтральных дитерпеноидов живицы *Picea orientalis* (секция Omorica) также значительно отличается от нейтральных соединений елей секций Picea и Casicta. Основными компонентами нейтральных дитерпеноидов живицы этого вида являются *цис*-абиенол (217), дегидроабиетинол (265). Моноциклические цембрановые дитерпеноиды не обнаружены в живице *Picea orientalis*. Из трициклических соединений найдены изопимариналь (300), пимариналь (294) и изопимаринол (301). Последние дитерпеноиды не были найдены в елях секций Picea и Casicta. Из живицы *Picea orientalis* выделены полифункциональные трициклические соединения: 15-оксиметилдегидроабиетат (273) и метил-15-оксилевопимарат (345).



(345)

В кислой части живиц рода *Picea* содержатся смоляные кислоты абиетанового и пимарового типов (табл. 13). В живице *Picea obovata* доминирует дегидроабиетиновая кислота (268) (71,0%). В живицах других пяти видов елей содержание кислот абиетанового типа — абиетиновой (250), дегидроабиетиновой (268) и лево-

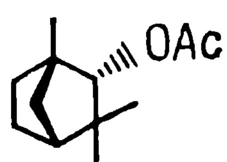
пимаровой (277)/палюстровой (287) — примерно одинаково. Кислоты абиетанового типа являются доминирующими в живицах рода *Picea*.

Р о д *Abies*

В Советском Союзе насчитывается девять дикорастущих видов пихт, относящихся к секциям Piceaster, Abies и Elata [2]. Секция Piceaster объединяет три вида — *Abies sibirica*, *A. semenovii* и *A. holophylla*. *Abies sibirica* произрастает на северо-востоке европейской части СССР и большей части лесной зоны Сибири, ее можно также встретить в Средней Азии, Джунгарском Ала-Тау, Западном Тянь-Шане. *Abies semenovii* встречается в Западном Тянь-Шане, а *Abies holophylla* имеет небольшой ареал на юге Приморского края. Секция Abies представлена двумя видами: *Abies nordmaniana*, распространенным на Кавказе, и *Abies alba*, произрастающим в Западной Украине. К секции Elata относятся четыре вида: *Abies mayriana*, *A. sachalinensis*, *A. nephrolepis* и *A. gracilis*. Эти пихты распространены на Дальнем Востоке, в Хабаровском и Приморском краях.

Как было отмечено, представители рода *Abies* не имеют нормальных смоляных ходов в древесине. Живица скапливается в шаровидных вздутиях — желваках [13]. По свойствам живица пихт отличается от живиц других хвойных семейства Pinaceae, она на воздухе густеет и превращается в стекловидную массу. В этих же условиях из живиц сосны, кедра, ели и лиственницы (наружные ранения) выпадают кристаллы смоляных кислот. Изучению химического состава живиц пихт посвящены работы ряда исследователей [44, 45, 78, 79, 105, 120, 217, 218, 274, 277, 283, 419, 420]. Изучены моно-, сескви- и дитерпеноиды живиц семи видов пихт, произрастающих в Советском Союзе [45, 78, 79, 105, 283, 419, 420]. В 1969 г. Заварин с сотр. [44] методом ГЖХ установили состав сесквитерпенов в живицах 12 видов пихт, произрастающих в Америке.

Как показали исследования, основными компонентами монотерпеновых фракций большинства живиц отечественных видов *Abies* являются β-фелландрен (12) и α-, β-пинены (17) и (18) (табл. 14). Лишь в *Abies semenovii* среди монотерпеновых углеводородов доминирует Δ^3-карен (19). Высокое содержание Δ^3-карена в этом виде можно объяснить произрастанием в условиях высокогорья, эта особенность замечена и в других горных видах пихт [419]. Отличительной особенностью живиц пихт является высокое содержание борнилацетата (30), который доминирует среди кислородсодержащих монотерпеноидов практически всех видов пихт (104). Наряду с борнилацетатом в большинстве изученных видов обнаружены α-терпинеол (35), борнеол (29), гераниол (37), сабиненгидрат (47). В живице *Abies gracilis* в незначительных количествах содержатся α-терпенилацетат (36) и терпи-



(346)

Таблица 14

Состав монотерпеновых углеводородов живиц пихт рода *Abies*

Соединение	*A. sibirica* [75]	*A. semenovii* [105]	*A. gracilis* [79]	*A. nordmaniana* [380]	*A. mayriana* [274]	*A. sachalinensis* [274]	*A. nephrolepis* [274]
Мирцен (9)	—	1,0	0,8	1,5	0,8	0,7	0,5
β-Фелландрен (12)	12,0	21,2	46,5	21,4	41,3	31,7	18,1
γ-Терпинен (14)	—	Следы	Следы	—	Следы	Следы	Следы
Терпинолен (15)	9,0	—	»	—	0,5	0,6	1,1
Лимонен (16)	—	2,5	1,8	3,8	4,8	6,7	12,2
n-Цимол (26)	—	—	Следы	—	Следы	Следы	Следы
α-Пинен (17)	37,0	7,2	28,0	46,1	21,3	25,4	28,9
β-Пинен (18)	10,5	10,1	22,2	14,9	28,1	29,1	24,1
Δ^3-Карен (19)	5,5	55,7	—	10,4	Следы	3,6	13,8
Камфен (21)	30,0	3,6	0,3	1,7	2,8	2,3	1,5
Туйен (24)	—	—	—	—	Следы	Следы	Следы
Фенхен (23)	—	—	Следы	—	—	—	—

неол-4 (34). В живице *Abies nerhrolepis* кроме выше перечисленных соединений идентифицированы α-фенхилацетат (346), цитронеллилацетат (33), геранилацетат (38) и β-фенхол (40) [105].

По содержанию сесквитерпеновых соединений в живицах пихты, произрастающие в СССР, можно разделить па четыре группы (табл. 15). К первой относятся виды секции Elata (*Abies gracilis*, *A. sachalinensis*, *A. mayriana* и *A. nephrolepis*), которые характеризуются высоким содержанием лонгифолена (138), β-бизаболепа (62) и α-бизаболола (64). Во фракции кислородсодержащих сесквитерпеноидов *Abies nephrolepis*, помимо α-бизаболола, найдены неролидол (61), β-эвдесмол (124) и цедрол. В живице *Abies gracilis* [80] обнаружены неролидол и β-эвдесмол. По составам моно- и сесквитерпеноидов виды секции Elata близки к североамериканским пихтам группы Abalsamea [44].

Ко второй группе относится *Abies sibirica*, среди сесквитерпеноидов которой преобладают кариофиллен (132), α-гумулен (66), β-бизаболен (62) и α-бизаболол (64).

Представителем третьей группы является *Abies semenovii*, которая также относится к ряду Sibiricae. По составу моно- и сесквитерпеноидов она значительно отличается от *Abies sibirica*. Сесквитерпены этого вида характеризуются высоким содержанием изомерных бизаболенов (62), (63) и (65), а также сибирена (118) и практически отсутствием кариофиллена (132) и α-гумулена (66).

К четвертой группе относятся европейские виды *Abies nordmaniana* и *A. alba*, сесквитерпены которых представлены в основном продуктами 1, 11-циклизаций *т-т*-ФПФ и *ц-т*-ФПФ. В этих видах доминируют кариофиллен (132), α-гумулен (66), лонгифолен

Таблица 15

Состав сесквитерпеновых углеводородов живиц пихт рода *Abies*

Биогенетическая группа	Соединение	*A. sibirica* [104]	*A. semenovii* [105]	*A. nordmanniana* [380]	*A. mayriana* [104]	*A. sachalinensis* [104]	*A. nephrolepis* [420]	*A. gracilis* [104]
Ациклическая	β-Фарнезен (60)	1,9	—	0,9	1,4	—	—	3,2
1, 6-Циклизации *ц-т*-ФПФ	β-Бизаболен (62)	15,9	45,6	0,9	20,7	9,8	+	15,1
	α-Бизаболен (63)	—	3,0	—	—	—	—	—
	ar-Куркумен (339)	2,4	—	—	3,1	2,0	+	11,0
	γ-Бизаболен (65)	—	11,5	—	—	—	—	—
	Сумма . . .	18,3	60,1	0,9	23,8	11,8		26,1
1, 10-Циклизации *ц-т*-ФПФ	α-Муролен (98)	Следы	—	1,1	6,7	5,5	—	3,8
	γ-Муролен (99)	»	—	2,0	1,6	5,3	—	1,5
	ε-Муролен (100)	—	—	—	1,2	2,5	—	1,3
	δ-Кадинен (90)	Следы	7,0	4,5	3,3	4,1	+	Следы
	γ-Кадинен (89)	—	—	4,0	1,6	5,3	+	—
	α-Кадинен (91)	—	—	—	0,6	—	—	Следы
	α-Калакорен (341)	—	—	—	0,8	—	—	»
	α-Иланген (108)	0,9	Следы	1,0	0,3	1,2	—	»
	α-Копаен (144)	0,7	»	0,9	0,5	Следы	—	0,4
	β-Иланген (146)	—	—	—	2,2	»	—	—
	β-Копаен (145)	0,7	—	—	—	»	—	0,9
	Циклосативен (153)	Следы	—	—	3,1	2,2	—	2,0
	Сумма . . .	2,3	7,0	13,5	21,9	26,1		9,9
1, 11-Циклизации *ц-т*-ФПФ	Лонгифолен (138)	6,0	—	28,4	16,2	30,9	+	32,0
	α-Лонгипинен (140)	2,1	Следы	9,3	9,6	9,5	+	11,2
	Лонгициклен (152)	—	»	1,7	0,4	1,8	—	1,5
	Сумма . . .	8,1		39,4	26,2	42,2		44,7
1, 10-Циклизации *т-т*-ФПФ	β-Элемен (70)	—	—	—	0,4	1,5	—	1,5
	Сибирен (118)	2,5	11,2	3,1	11,3	2,0	+	1,6
	α-Селинен (114)	1,6	—	—	2,1	2,2	—	4,4
	β-Селинен (115)	Следы	2,5	—	3,5	13,1	+	5,7
	γ-Элемен (71)	—	—	1,3	—	—	—	—
	Сумма . . .	4,1	13,7	4,4	17,3	18,8		13,2
1, 11-Циклизации *т-т*-ФПФ	α-Гумулен (66)	30,1	Следы	12,6	5,1	1,5	+	1,8
	Кариофиллен (132)	34,2	0,9	18,1	1,6	2,8	+	1,1
	Сумма . . .	64,3	0,9	30,7	6,7	4,3		2,9

Таблица 16

Распределение нейтральных дитерпеноидов в живицах пихт рода *Abies*

Дитерпеноиды	*A. sibirica* [420, 283]	*A. semenovii* [105]	*A. nordmaniana* [380]	*A. mayriana* [45]	*A. sachalinensis* [45]	*A. nephrolepis* [45]	*A. gracilis* [45]
Бициклические:							
цис-абиенол (217)	+	+	+	+	+	+	+
маноилоксид (229)	+	—	—	—	—	—	—
Трициклические:							
абиетадиен (252)	+	—	+	—	—	—	—
дегидроабиетан (266)	—	—	+	—	—	—	—
метилабиетан (253)	—	—	+	—	—	—	—
метилдегидроабиетат (269)	—	—	+	—	—	—	—
абиетиналь (251)	+	+	+	—	—	—	—
палюстраль (286)	—	+	—	—	—	—	—
дегидроабиетиналь (267)	—	—	+	—	—	—	—
абиетинол (253)	+	+	+	+	+	+	—
15-оксиметилдегидроабиетат (273)	—	—	+	—	—	—	—

(138) и α-лонгипинен (140). Особенностью европейских видов является отсутствие соединений бизаболанового ряда, характерных для других видов пихт.

Из дитерпеновых соединений в нейтральной части живиц всех видов пихт преобладают лабдановые дитерпеноиды — *цис*-абиенол (217) и изомерные ему спирты (табл. 16). Содержание *цис*-абиенола (217) в нейтральной части живиц колеблется от 70 до 95% [45]. Из трициклических нейтральных дитерпеноидов выделены лишь соединения абиетанового типа. Их содержание незначительно.

Таблица 17

Распределение смоляных кислот в живицах пихт рода *Abies*

Кислота	*A. sibirica* [323]	*A. semenovii* [120]	*A. nordmaniana* [380]	*A. alba**	*A. mayriana* [420]	*A. sachalinensis* [420]	*A. nephrolepis* [420]
Абиетиновая (250)	52,0	64,5	41,0	40,9	60,5	65,8	52,9
Неоабиетиновая (280)	6,0	25,0	8,0	10,9	22,7	20,5	18,9
Дегидроабиетиновая (268)	14,0	1,1	17,1	16,7	5,5	4,9	8,4
Палюстровая (287)/левопимаровая (277)	26,0	8,0	26,5	23,4	10,1	7,7	18,6
Пимаровая (289)	Следы	—	—	—	Следы	Следы	Следы
Изопимаровая (290)	—	Следы	Следы	6,0	»	»	»
Сандаракопимаровая (291)	1,0	1,2	1,2	2,1	»	»	»

* Неопубликованные данные.

Так, например, в живицах *Abies sachalinensis* и *A. mayriana* найден абиетинол (253), но не обнаружены трициклические альдегиды и эфиры. Таким образом, можно прийти к заключению, что бициклические соединения лабданового типа с гидроксильной группой при C_8 могут служить характерным признаком рода *Abies*.

В кислой части живиц всех видов пихт преобладают смоляные кислоты абиетанового ряда (табл. 17). Пимаровые кислоты в следовых количествах обнаружены только в трех видах — *Abies sibirica*, *A. semenovii* и *A. nordmaniana*.

Род *Larix*

К роду *Larix* относится 16 видов, из которых шесть произрастает в Советском Союзе [1, 2]. Лиственница — наиболее распространенная древесная порода в лесах нашей страны. На севере европейской части СССР, в Западной Сибири и на Алтае произрастает *Larix sibirica*. В Восточной Сибири расположен ареал *Larix gmelinii*, на Дальнем Востоке распространены три вида лиственниц: ареал *Larix kamtschatica* — на Сахалине и Курильских островах, *Larix olgensis* встречается в Южном Приморье, *Larix leptolepis* и *L. cajanderi* произрастают на Сахалине и Камчатке. В Закарпатье находится небольшой ареал *Larix decidua*. Кроме перечисленных на территории нашей страны произрастают четыре гибридных вида:

Larix maritima Sukach. = *Larix kamtschatica* × *Larix gmelinii*;

Larix lubarskii Sukach. = *Larix gmelinii* × *Larix kamtschatica* × *Larix olgensis*;

Larix czekanowskii Szaf. = *Larix sibirica* × *Larix gmelinii*;

Larix polonica Racib. = *Larix decidua* × *Larix sibirica*.

В связи со склонностью лиственниц к гибридизации внутриродовая классификация видов затруднена, поэтому большое значение приобретает хемотаксономическое исследование.

Проведено сравнительное изучение живицы *Larix sibirica*, произрастающей на Алтае и в Тувинской АССР. Состав живицы, собранной на Алтае, значительно отличается от состава живицы лиственницы из Тувы. В последней основными компонентами являются β-фелландрен (12) (20,4%), α-пинен (17) (19,4%) и Δ^3-карен (19) (22,3%). В живице лиственницы, произрастающей на Алтае, доминируют α- и β-пинены (17) и (18) (68 и 19% соответственно). Дальневосточные виды рода *Larix* по составу монотерпеновых углеводородов можно разделить на две группы. Виды *Larix olgensis*, *L. kamtschatica* и *L. leptolepis* характеризуются преобладанием Δ^3-карена (49,8; 78,0 и 85,6% соответственно), а в других видах (*Larix cajanderi*, *L. maritima* и *L. gmelinii*) основным компонентом является α-пинен (17) (54,9; 66,3 и 70,6% соответственно) (табл. 18). Для кислородсодержащих фракций лиственниц характерными являются α-терпинеол (35), терпенилацетат (36), метиловый эфир тимола (31) и борнилацетат (30). Кроме мо-

Таблица 18

Состав монотерпеновых углеводородов живиц пихт рода *Larix*

Соединение	*L. sibirica* [421]	*L. sibirica* [83, 421]	*L. gmelinii* [421]	*L. maritima* [421]	*L. cajanderi* [178]	*L. kamtschatica* [120]	*L. leptolepis* [121]	*L. olgensis* [423]
Мирцен (9)	—	12,4	2,0	0,6	0,6	Следы	0,5	0,3
β-Фелландрен (12)	2,0	20,4	2,8	1,1	2,2	1,0	4,7	2,3
α-Терпинен (13)	Следы	—	—	—	—	—	—	—
γ-Терпинен (14)	»	1,0	Следы	0,6	2,5	0,5	1,4	—
Терпинолен (15)	»	6,9	1,2	2,4	0,5	0,6	—	—
Лимонен (16)	»	10,0	2,0	1,1	1,7	1,0	1,0	1,1
п-Цимол (26)	»	0,9	0,5	1,6	Следы	—	—	—
α-Пинен (17)	68,0	5,8	54,9	70,6	66,3	13,4	1,5	20,5
β-Пинен (18)	19,0	19,4	19,2	12,7	18,3	5,4	1,7	23,2
Δ^3-Карен (19)	8,0	22,3	8,0	8,5	6,2	78,0	85,6	49,8
Камфен (21)	Следы	0,5	1,1	0,6	1,0	—	—	0,3
Фенхен (23)	—	—	Следы	Следы	—	—	—	—
Сабинен (20)	—	—	8,5	—	—	—	—	—

нотерпеноидов, указанных в табл. 18, в живице *Larix sibirica* найден β-фенхол (40), в живицах *L. gmelinii* и *L. maritima* — нерилацетат (42). В живице *Larix leptolepis* найден α-терпенилацетат (36) [121].

Отличительной особенностью живиц лиственниц является низкое содержание сесквитерпеновых соединений (0,5—1,0%), которые представлены только углеводородами (табл. 19). Дальневосточные виды *Larix gmelinii*, *L. maritima*, *L. cajanderi*, *L. olgensis*, *L. leptolepis* и *L. kamtschatica* характеризуются преобладанием сесквитерпенов двух биогенетических групп — 1,10- и 1,11-циклизаций *ц-т*-ФПФ. В качестве основных компонентов в этих видах идентифицированы лонгифолен (138) и кадинены (89) и (90). В составе сесквитерпенов *Larix kamtschatica* найдено пониженное содержание кадиненов, однако в качестве основного компонента идентифицирован гермакрен *D* (82) — биогенетический предшественник соединений кадалинового ряда. Состав сесквитерпеновой фракции живицы *Larix sibirica* с Алтая отличается отсутствием кадиненов (89) и (90). В этом виде доминируют продукты 1, 11-циклизации *т-т-* и *ц-т*-ФПФ — лонгифолен (138) и кариофиллен (132). *Larix sibirica* из Тувинской АССР по составу сесквитерпенов занимает промежуточное место между алтайской разновидностью и дальневосточными видами [83]. По содержанию кариофиллена и α-гумулена (66) она близка к *Larix sibirica* (Алтай),

Таблица 19

Состав сесквитерпеновых углеводородов живиц пихт рода *Larix*

Биогенетическая группа	Соединение	*L. sibirica* [409] (Алтай)	*L. sibirica* [83] (Тува)	*L. gmelinii* [421]	*L. cajanderi* [421, 178]	*L. kamtschatica* [120]	*L. leptolepis* [121]	*L. maritima* [421]	*L. olgensis* [423]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ациклическая	β-Фарнезен (60)	—	Следы	—	1,3	1,7	0,8	—	—
1, 6-Циклизации *ц-т*-ФПФ	β-Бизаболен (62)	—	—	1,8	4,2	—	5,7	1,2	—
	ar-Куркумен (339)	—	—	1,3	0,8	4,4	5,1	1,1	—
	Сумма . .			3,1	5,0	4,4	10,8	2,3	
1, 10-Циклизации *ц-т*-ФПФ	Гермакрен *D* (82)	—	—	—	—	25,9	—	—	—
	α-Муролен (98)	—	2,8	1,6	4,8	1,6	1,8	2,0	+
	γ-Муролен (99)	—	7,7	2,4	5,8	1,9	1,8	4,9	+
	ε-Муролен (100)	5,8	0,2	0,7	Следы	1,3	—	1,6	+
	δ-Кадинен (90)	—	11,4	22,2	8,1	6,2	20,0	5,5	+
	γ-Кадинен (89)	—	10,2	1,3	10,1	5,1	2,0	9,7	+
	ε-Кадинен (92)	—	0,3	Следы	—	—	—	—	+
	α-Кадинен (91)	—	1,3	—	—	1,8	8,2	—	—
	Каламенен (340)	—	5,0	1,0	6,2	—	—	1,2	+
	α-Калакорен (341)	—	0,2	0,6	Следы	1,0	6,2	1,0	—
	α-Иланген (108)	—	1,5	2,0	2,2	1,3	1,4	2,5	—
	α-Копаен (144)	—	1,0	3,2	2,3	2,5	3,6	1,6	—
	β-Копаен (145)	—	0,5	—	—	1,0	3,4	—	—
	β-Иланген (146)	8,9	0,2	0,8	Следы	—	—	1,2	—
	α-Аморфен (105)	—	3,2	Следы	—	—	—	Следы	—
	Циклосативен (153)	—	2,4	2,0	2,2	Следы	—	2,6	+
	Сумма . . .	14,7	47,9	37,8	41,7	49,6	48,4	33,8	
1, 11-Циклизации *ц-т*-ФПФ	Лонгифолен (138)	39,7	7,8	27,4	14,2	21,8	23,7	36,0	+
	α-Лонгипинен (140)	Следы	2,2	8,5	1,0	1,3	1,0	5,4	+
	Лонгициклен (152)	»	0,8	3,8	1,8	0,5	1,8	1,8	+
	Сумма . . .	39,7	10,8	39,7	17,0	23,6	26,5	43,2	
1, 10-Циклизации *т-т*-ФПФ	γ-Элемен (71)	—	15,2	10,7	6,3	13,4	1,0	8,2	+
	β-Элемен (70)	—	Следы	Следы	20,4	—	—	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Сибирен (118)	1,2	Следы	2,6	4,8	Следы	2,4	1,9	+
	α-Селинен (114)	—	—	1,5	Следы	—	—	11,1	—
	β-Селинен (115)	—	—	—	—	4,1	—	—	—
	Сумма . . .	1,2	15,2	14,8	31,5	17,5	3,4	21,2	
1, 11-Циклизация *т-т*-ФПФ	α-Гумулен (66)	18,7	11,2	1,7	1,9	1,5	0,9	Следы	+
	Кариофиллен (132)	16,0	12,1	3,0	1,3	1,0	2,9	»	—
	Сумма . .	34,7	23,3	4,7	3,2	2,5	3,8		

а по наличию γ-элемена (71) и соединений кадалинового ряда — к дальневосточным видам. Возможно, это промежуточное положение объясняется интрогрессивной гибридизацией *Larix sibirica* и *L. gmelinii*. Такой гибрид известен под названием *Larix czekanowskii* и имеет обширный ареал, включающий южные районы Красноярского края [2].

Отличительной особенностью *Larix kamtschatica* является высокое содержание в сесквитерпеновой фракции живицы гермакрена *D* (82) (25,9%) [105]. При сравнении сесквитерпеновых соединений живиц рода *Larix* с соединениями хвойных родов *Pinus*, *Picea* и *Abies* выявлено отсутствие кислородсодержащих сесквитерпеноидов.

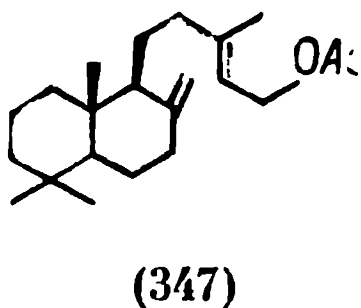
В высококипящей нейтральной части живиц рода *Larix* найдены моно-, би- и трициклические дитерпеноиды. Моноциклические соединения цембрен (161) и изоцембрен (162) найдены в живице *Larix sibirica* (Алтай); 4-эпиизоцемброл (165) выделен из живицы *Larix cajanderi*. Для хвойных рода *Larix* наиболее характерны бициклические дитерпеноиды эпиманоол (225), лариксол (234), эпиторулозол (232) и лариксацетат (235), имеющие в лабдановом скелете гидроксильную группу при C_{13}. Эти соединения являются наиболее ценными для хемотаксономии хвойных рода *Larix*. В высококипящей нейтральной части живицы *Larix sibirica* (Тува) и *Larix sibirica* (Алтай) основным компонентом является эпиторулозол (232) (табл. 20). Для лиственниц дальневосточных видов *Larix gmelinii*, *L. cajanderi*, *L. kamtschatica*, *L. leptolepis*, *L. maritima* и *L. olgensis* характерно высокое содержание лариксола (234) и лариксацетата (235). Различия также наблюдаются в составе трициклических дитерпеноидов: в живицах *Larix sibirica* (Алтай и Тува) и *L. olgensis* найдены лишь представители абиетанового типа, в *L. gmelinii* и *L. cajanderi*, кроме абиетановых соединений, обнаружен изопимарадиен (302). В живице *Larix kamtschatica* и

Распределение дитерпеноидов в живицах пихт рода *Larix*

Дитерпеноиды	*L. sibirica* [250, 422] (Алтай)	*L. sibirica* [422] (Тува)	*L. gmelinii* [76, 272]	*L. cajanderi* [178]	*L. kamtschatica* [120]	*L. leptolepis* [121]	*L. olgensis* [423]
Моноциклические:							
цембрен (161)	+	+	—	—	—	—	—
изоцембрен (162)	+	+	—	—	—	—	—
4-эпиизоцемброл (165)	—	—	—	+	—	—	—
Бициклические:							
лариксол (234)	—	—	+	+	+	+	+
лариксацетат (235)	+	—	+	+	+	+	+
эпиторулозол (230)	+	+	—	—	—	—	—
13-эпиманоол (225)	+	+	+	+	+	+	+
биформен (177)	+	—	—	—	—	—	—
ацетат лабд-8(20), 13-диен-15-ола (347)	+	+	—	—	—	—	—
Трициклические:							
абиетадиен (252)	+	—	+	+	+	+	—
дегидроабиетан (269)	—	—	+	+	+	+	+
нордегидроабиетен (271)	—	—	+	—	—	—	—
дегидроабиетиналь (267)	—	+	—	+	—	+	—
абиетинол (253)	+	—	—	+	+	+	—
дегидроабиетинол (265)	—	—	—	+	+	+	—
палюстраль (286)	—	+	—	+	—	+	+
изопимарадиен (302)	—	—	+	+	+	+	—
палюстрол (288)	—	—	—	—	+	+	—
изопимаринол (301)	—	+	—	—	+	+	—
неоабиенол (284)	—	—	—	—	+	—	—
неоабиетиналь (283)	—	—	—	—	—	+	—
изопимариналь (300)	—	—	—	—	—	+	—

L. leptolepis содержатся как абиетановые, так и пимаровые дитерпеноиды.

Распределение смоляных кислот абиетанового и пимарового типов в живицах *Larix gmelinii*, *L. cajanderi*, *L. kamtschatica* и *L. leptolepis* примерно одинаково (табл. 21). В живице *Larix sibirica* (Алтай) наблюдается преобладание смоляных кислот абиета-



(347)

нового типа, а в *Larix olgensis* доминирует изопимаровая кислота (290) (86,2 %). Приведенные сведения по составу терпеноидов живиц рода *Larix* свидетельствуют о том, что эти соединения весьма ценны для хемотаксономии семейства Pinaceae.

* *
*

Исследование живиц отечественных видов хвойных, относящихся к различным родам семейства Pinaceae, позволило установить сходство и различие между видами и родами хвойных по составу сескви- и дитерпеноидов. В состав живиц различных видов хвойных входят сесквитерпены, принадлежащие к пяти биогенетическим группам. Качественный состав этих соединений во всех видах хвойных близок, но наблюдается межвидовое различие в количественном содержании отдельных групп сесквитерпенов. Это связано с тем, что направление биогенеза сесквитерпеноидов в пределах одного рода может меняться от вида к виду. Так, например, живицы пихт *Abies sibirica* и *A. semenovii*, принадлежащих к одной секции Piceaster, имеют существенное различие в составе сесквитерпеноидов. В *Abies sibirica* основными сесквитерпенами являются α-гумулен (66) и кариофиллен (132) (1, 11-циклизация *т-т*-ФПФ), тогда как в *Abies semenovii* биогенез направлен на образование бизаболенов (58) и (59) (1, 6-циклизация *ц-т*-ФПФ). Результаты исследований свидетельствуют о том, что по составу сесквитерпеновых фракций можно установить различие между видами в пределах рода.

Детальное исследование нейтральных дитерпеноидов хвойных семейства Pinaceae позволило установить характерные межродовые хемотаксономические признаки. Синтез нейтральных дитерпеноидов в растениях родов *Abies Hill.*, *Larix Hill.*, *Pinus* (*Torn*) и *Picea*

Таблица 21

Состав смоляных кислот пихт рода *Larix*

Кислота	*L. sibirica* [323] (Алтай)	*L. gmelinii* [76]	*L. cajanderi* [178]	*L. kamtschatica* [120]	*L. leptolepis* [121]	*L. olgensis* [423]
Абиетиновая (250)	11,0	23,5	27,5	9,7	27,4	4,6
Дегидроабиетиновая (268)	15,0	5,2	4,4	7,7	5,6	2,0
Палюстровая (287)/левопимаровая (277)	39,0	7,5	9,8	19,1	10,0	7,2
Неоабиетиновая (280)	8,0	8,1	12,2	3,8	8,2	Следы
Пимаровая (289)	2,0	—	—	—	—	—
Изопимаровая (290)	6,0	36,9	44,7	56,3	34,2	86,2
Сандаракопимаровая (291)	14,0	1,1	1,2	3,4	8,5	—
$\Delta^{8,9}$-Изопимаровая (292)	—	—	—	—	—	—
цис-Коммуновая (216)	—	10,0	—	—	—	—

Diebr происходит по разным направлениям. В растениях родов *Abies* и *Larix* биосинтез в основном направлен на образование бициклических дитерпеноидов лабданового типа с гидроксильной группой в углеродном скелете при C_8 или C_{13}. Для хвойных подрода *Haploxylon kochne* (род *Pinus Torn*) характерны моно-(цембрен (**161**), изоцембрен (**162**), изоцемброл (**164**)) и бициклические (агатадиол (**180**), пинусолид (**192**), ламбертиановая кислота (**189**)) соединения. В хвойных подрода *Diploxylon* найдены трициклические дитерпеноиды абиетанового и пимаранового типов. Растения рода *Picea*, принадлежащие к различным секциям, значительно отличаются по составу нейтральных дитерпеноидов. В *Picea ajanensis* секции Casicta биосинтез дитерпенов преимущественно идет с образованием тетрациклических соединений филлокладанового типа. В елях секции Picea преобладают моно-, би- и трициклические нейтральные дитерпеноиды, филлокладановые соединения в хвойных этой секции не найдены.

Анализируя имеющиеся данные по составу кислой части живиц хвойных, можно сделать вывод о том, что для всех растений семейства Pinaceae характерно присутствие одних и тех же трициклических дитерпеновых кислот пимаранового, изопимаранового и абиетанового рядов. Эти соединения, вероятно, являются общими хемотаксономическими признаками для хвойных растений семейства Pinaceae.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бобров Е. Г.** Лесообразующие хвойные СССР.— Л.: Наука, 1978.— 187 с.
2. **Флора** СССР/Под ред. В. Л. Комарова.— Л.: Изд-во АН СССР, 1934.— Т. 1.— 300 с.
3. **Никитин Н. И.** Химия древесины.— М., Л.: Изд-во АН СССР, 1962.— 711 с.
4. **Иванов Л. А.** Биологические основы добывания терпентина в СССР.— М.; Л.: Гослесбумиздат, 1961.— 290 с.
5. **Иванов Л. А., Коссович Н. Л., Малевская С. С. и др.** Смолистые вещества древесины и целлюлозы.— М.: Лесн. пром-сть, 1968.— 349 с.
6. **Нетупская С. В.** Живица кедра сибирского.— Новосибирск: Зап.-Сиб. филиал АН СССР, 1947.— 43 с.
7. **Кадочников Н. А.** // Сб. тр. СибТИ.— Красноярск, 1962.— Т. 29.— С. 254—258.
8. **Кадочников Н. А.** //Там же.— С. 231—236.
9. **Трейнис А. М.** Подсочка леса.— М.: Гослесбумиздат, 1961.— 365 с.
10. **Манаков В. А., Юшков Ю. М., Воднева А. Н.** // Гидролиз. и лесохим. пром-сть.— 1967.— № 5.— С. 20—23.
11. **Вотчал Е. Ф.** // Лесохим. пром-сть.— 1939.— № 6.— С. 36—42.
12. **Якимов П. А., Вельтистова М. В., Пентин Н. П.** // Лесохим. пром-сть.— 1934.— № 11.— С. 8—14.
13. **Медников Ф. А.** Подсочка леса.— М.: Гослесбумиздат, 1955.— 280 с.
14. **Шкателов В. В.** О составе твердой части естественной смолы и канифоли.— Минск: Изд-во АН БССР, 1939.— 103 с.

15. **Арбузов Б. А.** // Журнал русского физико-химического общества.— 1927.— Т. LIX, вып. 3 — С. 247—264.
16. **Любарский Е. И.** Живой и мертый терпентин.— Владивосток: Изд-во общества «Книжное дело», 1925.— 22 с.
17. **Крестинский В. Н., Баженова-Козловская Л. О.** // ЖПХ.— 1930.— № 5.— С. 681—689.
18. **Пигулевский Г. В.** Химия терпенов.— Л.: Изд-во ЛГУ, 1949.— 285 с.
19. **Гордеев А. В.** // Деревообраб. и лесохим. пром-сть.— 1952.— № 6.— С. 11—13.
20. **Бардышев И., Пирятинский А., Бардышева К., Черняева О.** // ЖПХ.— 1950.— Т. 23, № 6.— С. 657—659.
21. **Бардышев И., Бардышева К.** // ЖПХ.— 1952.— Т. 25, № 10.— С. 1095—1098.
22. **Пентегов А. П., Пентегова В. А.** // Тр. химико-металлургического ин-та Зап.-Сиб. филиала АН СССР.— Новосибирск, 1953.— Вып. 7.— С. 11—15.
23. **Комшилов Н. Ф.** Состав канифоли и строение смоляных кислот сосны и ели.— М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1955.— 73 с.
24. **Петров М. Ф.** // ЖПХ.— 1941.— Т. 14, № 4/5.— С. 609—611.
25. **Гурвич Н. А.** Пихтовый бальзам и другие бальзамы из отечественного лесохимического сырья.— М.: ЦНИЛХИ, 1959.— 28 с.
26. А. с. № 164378 СССР. Способ получения пихтового бальзама/Пентегова В. А., Скуба Н. В., Куликова Г. П. и др.— Опубл. в Б. И., 1964.— № 15.
27. **Пентегов А. П., Пентегова В. А.** // Тр. химико-металлургического ин-та Зап.-Сиб. филиала АН СССР.— Новосибирск, 1953.— Вып. 7.— С. 17—25.
28. **Пентегов А. П., Пентегова В. А.** // Там же.— С. 27—32.
29. А. с. № 1032004 СССР. Способ получения смолы нейтральной лиственничной/Радбиль Б. А., Пентегова В. Н., Шмидт Э. Н. и др.— Опубл. в Б. И., 1983.— № 28.
30. А. с. № 1091219 СССР. Способ получения продукта с запахом амбры/ Шмидт Э. Н., Романченко Т. В., Большакова В. И. и др.— Опубл. в Б. И., 1984.— № 17.
31. **Товстолужский Н. О.** Живица даурской лиственницы.— М.: Гослесбумиздат, 1935.— 48 с.
32. **Ошкаев А. Х., Стадницкий Г. В., Феоктистов В. В., Феоктистова С. Г.** // Лесн. журнал.— 1980.— № 5.— С. 15—18.
33. **Smirnoff W. A.** // J. Invertebr. Pathology.— 1972.— V. 19, N 1.— P. 32—35.
34. **Sumimoto M., Kondo T., Kamyama I.** // J. Insect. Physiology.— 1974.— V. 20.— P. 2071—2077.
35. **Пат. 7406, 918 (cl. C 07 c, A 01 n)** Jap. Kok. JP. Essential oils from Picea polita.— 1974.
36. А. с. № 908296 СССР. Репеллент/Рожков А. С., Массель Г. И., Дубовенко Ж. В. и др.— Опубл. в Б. И., 1981.— № 8.
37. **Manville I. F.** // Can. J. Chem.— 1976.— V. 54, N 15.— P. 2365—2371.
38. **Manville I. F., Criz C. D.** // Can. J. Chem.— 1977.— V. 55, N 3.— P. 2547—2553.
39. **Manville I. F., Bock K., Rudloff E.** // Phytochemistry.— 1977.— V. 16, N 12.— P. 1967—1971.
40. **Ногин К. И.** Живица, ее добывание и переработка.— Л.: Всехимпром ВСНК СССР, 1930.— С. 5—16.
41. **Smedman L. A., Zavarin E., Teranihi R.** // Phytochemistry.— 1969.— V. 8, N 8.— P. 1457—1470.
42. **Mirov N. T.** // Composition of gum terpentines of pinus. U. S. Department of Agriculture. Tech. Bul.— 1961.— N 1239.— P. 158.
43. **Пентегова В. А., Мотл О., Героут В.** // Collect. Czechosl. Chem. Commun.— 1961.— V. 26, N 5.— P. 1362—1372.
44. **Smedman L. A., Snajberk K., Zavarin E., Mon T. R.** // Phytochemistry.— 1969.— V. 8, N 8.— P. 1471—1479.

45. **Шмидт Э. Н., Исаева З. А., Дубовенко Ж. В., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1981.— № 3.— С. 395—396.
46. **Ралдугин В. А., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1976.— № 2.— С. 174—179.
47. **Fujii R., Zinkel D. F.** // Phytochemistry.— 1984.— V. 23, N 4.— P. 875—878.
48. **Zinkel D. F.** // J. Wood Chemistry and Technology.— 1984.— V. 3, N 2.— P. 131—143.
49. **Zinkel D. F., Rowe J. W.** // Anal. Chem.— 1964.— V. 36, N 6.— P. 1160—1161.
50. **Лисина А. И., Свирская Н. М., Пентегова В. А.** // Изв. СО АН СССР.— 1974.— № 12: Сер. хим. наук.— Вып. 5.— С. 142—143.
51. **Zinkel D. F., Zank L. C.** // Anal. Chem.— 1968.— V. 40, N 7.— P. 1144—1146.
52. **Де Майо П.** Терпеноиды.— М.: ИЛ, 1963.— 253 с.
53. **Spalding B. P., Zinkel D. F., Roberts D. R.** // Phytochemistry.— 1971.— V. 10, N 12.— P. 3289—3292.
54. **Zinkel D. F., Zank L. C., Wesolowski M. F.** Diterpene Resin Acids. A Compilation of infrared, mass, nuclear magnetic resonanca, ultraviolet spectra and gas chromatographic retention data (of the methyl esters).— Madison: U. S. Depart. Agricult. Forest Serv., 1971.— 211 p.
55. **Бардышев И. И., Дегтяренко А. С., Перцовский А. Л., Крюк С. И.** // Химия древесины.— 1981.— № 3.— С. 102—104.
56. **Бардышев И. И., Дегтяренко А. С.** // Химия природ. соединений.— 1980.— № 4.— С. 573—574.
57. **Лисина А. И., Ясецкая С. М., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1972.— № 3.— С. 300—303.
58. **Ралдугин В. А., Деменкова Л. И., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1984.— № 5.— С. 677—678.
59. **Zinkel D. F., Rowe J. W.** // J. Chromatogr.— 1964.— V. 13, N 1.— P. 74—77
60. **Mills J. S.** // Phytochemistry.— 1973.— V. 12, N 10.— P. 2407—2412.
61. **Kepner R. E., Ellison B. O., Muller C. J.** // Phytochemistry.— 1975.— V. 14, N 3.— P. 808.
62. **Ралдугин В. А., Хан В. А., Дубовенко Ж. В., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1976.— № 5.— С. 609—613.
63. **Bruns K.** // Tetrahedron.— 1969.— V. 25, N 8.— P. 1771—1775.
64. **Miyazaki M., Jasue M.** // Mokuzai Gakkaishi.— 1958.— N. 4.— P. 22—25.
65. **Girard A., Sandulesco G.** // Helv. Chem. Acta.— 1936.— V. 19.— P. 1095—1107.
66. **Norin T., Winell B.** // Acta Chem. Scand.— 1972.— V. 26, N 6.— P. 2297—2304.
67. **Wehrli F. W., Nishida T.** // Fortschritte Chem. Org. Naturst.— 1979.— V. 36.— P. 2—229.
68. **Banthorpe D. V., Charlwood B. V.** // Terpenoids and steroids.— 1975.— N 5.— P. 176—187.
69. **Banthorpe D. V., Charlwood B. V.** // Terpenoids and steroids.— 1976.— N 6.— P. 169.
70. **Suga T., Shishibori T.** // Chem. Lett.— 1979.— N 9.— P. 1157—1158.
71. **Zavarin E., Snaiberk K.** // Phytochemistry.— 1965.— V. 4, N 1.— P. 141—148.
72. **Zavarin E.** // Phytochemistry.— 1968.— V. 7, N 1.— P. 92.
73. **Бардышев И. И., Донцова Э. П.** Синтетические продукты из канифоли и скипидара.— Горький: Волго-Вят. кн. изд-во, 1970.— С. 36—45.
74. **Jeats R. B.** // Terpenoids and steroids.— 1979.— N 9.— P. 3—80.
75. **Бардышев И. И., Перцовский А. Д.** Синтетические продукты из канифоли и скипидара.— Горький: Волго-Вят. кн. изд-во, 1970.— С. 70—72.
76. **Шмидт Э. Н., Дубовенко Ж. В., Колосенкова А. В., Пентегова В. А.** // Изв. СО АН СССР.— 1977.— № 9: Сер. хим. наук.— Вып. 4.— С. 140—143.

77. **Дубовенко Ж. В., Пентегова В. А., Тагильцев Ю. Г.** // Лесохимия и подсочка.— 1976.— № 6.— С. 11.
78. **Шмидт Э. Н., Дубовенко Ж. В., Тагильцев Ю. Г., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1977.— № 1.— С. 118—119.
79. **Титова Т. Ф., Хан В. А., Большакова В. И. и др.** // Химия природ. соединений.— 1980.— № 2.— С. 195—199.
80. **Вольский Л. Н., Шмидт Э. Н., Мамонтова Г. А. и др.** // Изв. СО АН СССР.— 1970.— № 4. Сер. хим. наук.— Вып. 2.— С. 132—134.
81. **Шмидт Э. Н., Дубовенко Ж. В., Чиркова М. А. и др.** // Изв. СО АН СССР.— 1978.— № 2: Сер. хим. наук.— Вып. 1.— С. 133—135.
82. **Курвяков П. Н., Хан В. А., Дубовенко Ж. В., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1978.— № 3.— С. 408—409.
83. **Хан В. А., Дубовенко Ж. В., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1975.— № 1.— С. 100.
84. **Хан В. А., Дубовенко Ж. В., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1976.— № 1.— С. 111—112.
85. **Большакова В. И., Хан В. А., Дубовенко Ж. В. и др.** // Химия природных соединений.— 1980.— № 3.— С. 340—343.
86. **Rucker G.** // Angewante Chemie.— 1973.— V. 85, N 20.— P. 895—905.
87. **Darby N., Money T.** // Terpenoids and steroids.— 1976.— N 6.— P. 52—95.
88 **Mills R. W., Money T.** // Terpenoids and steroids.— 1974.— N 4.— P. 71—144.
89. **Darby N., Money T.** // Terpenoids and steroids.— 1977.— N 7.— P. 52—106.
90. **Money T.** // Terpenoids and steroids.— 1978.— N 8.— P. 64—122.
91. **Semmler F. W., Stensel N.** // Berichte.— 1914.— V. 47.— P. 2555—2561.
92. **Ружичка М. Л.** // Успехи химии.— 1937.— Т. 6.— С. 1646—1666.
93. **Ruzicka L., Mingasinni M.** // Helv. Chim. Acta.— 1922.— N 5.— P. 710—715.
94. **Шорм Ф., Героут В., Плива И.** // Успехи химии.— 1953.— Т. 22.— С. 564—582.
95. **Ruzicka L., Seidel C. F.** // Helv. Chim. Acta.— 1922.— N 5.— P. 369—375.
96. **Ruzicka L., Meyer J., Mingasinni M.** // Helv Chim. Acta.— 1922.— N 5.— P. 345—368.
97. **Pommer H.** // Angew. Chem.— 1950.— V. 62A.— P. 281—290.
98. **Sykora V., Herout V., Pliva I., Šorm F.** // Chem. and Ind.— 1956.— N 42.— P. 1231—1232.
99. **Ruzicka L., van Veen A. G.** // Ann.— 1929.— V. 468.— P. 133—143.
100. **Radkliffe C. B., Short W. F.** // J. Chem. Soc.— 1938.— July.— P. 1200—1203.
101. **Vlahow R., Holub M., Herout V.** // Collect. Czechosl. Chem. Commun.— 1967.— V. 32, N 2.— P. 822—829.
102. **Banthorpe D. V., Charlwood B. V.** Chemistry of terpenes and terpenoids.— L: The Chemical Society, 1972.— P. 337—411.
103. **Ралдугин В. А., Хан В. А., Дубовенко Ж. В., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1976.— № 3.— С. 299—302.
104. **Хан В. А., Дубовенко Ж. В., Пентегова В. А.** // Химия древесины.— 1983.— № 4.— С. 34—42.
105. **Хан В. А., Панкрушина Н. А., Гатилов Ю. В. и др.** // Химия природ. соединений.— 1985.— № 1.— С. 41—45.
106. **Ruzicka L., Capato E.** // Helv. Chim. Acta.— 1925.— V. 8, N 1.— P. 259—274.
107. **Ruzicka L., Liquori M.** // Helv. Chim. Acta.— 1932.— V. 15, N 1.— P. 3—7.
108. **Pliva I., Herout V., Šorm F.** // Collect. Czechosl. Chem. Commun.— 1951.— V. 16, N 2.— P. 158—167.
109. **McPhail A. T., Reed R. I., Sim G. A.** // Chem. and Ind.— 1964.— N 23.— P. 976—977.

110. **Benešova V., Herout V., Šorm F.** // Collect. Czechosl. Chem. Commun.— 1961.— V. 26, N 7.— P. 1832—1838.
111. **Хан В. А., Большакова В. И., Григорович И. И. и др.** // Химия природ. соединений.— 1984.— № 4.— С. 444—448.
112. **Yamamura S., Jguchi M., Nischiama R. e. a.** // Tetrahedron.— 1971.— V. 27, N 22.— P. 5419—5431.
113. **Бабкин В. А., Дубовенко Ж. В., Анциферова В. А., Пентегова В. А.** // Изв. СО АН СССР.— 1971.— № 14: Сер. хим. наук.— Вып. 6.— С. 76—81.
114. **Šorm F., Holub M., Sykora V. e. a.** // Collect. Czechosl. Chem. Commun.— 1953.— V. 4, N XVIII.— P. 512—526.
115. **Romanuk M., Herout V., Šorm F.** // Chem. Listy.— 1958.— V. 52.— P. 1965—1968.
116. **Sykora V., Herout V., Šorm F.** // Chem. Listy.— 1955.— V. 49.— P. 942—943.
117. **Gough J. H., Sutherland M. D.** // Austral. J. Chem.— 1964.— V. 17, N 11.— P. 1270—1284.
118. **Snaiberk R., Zavarin E.** // Phytochemistry.— 1975.— V. 14, N 9.— P. 2025—2028.
119. **Дребушак Т. Д., Хан В. А., Шмидт Э. Н. и др.** // Химия природ. соединений.— 1982.— № 1.— С. 53—56.
120. **Большакова В. И., Деменкова Л. И., Хан В. А. и др.** // Химия природ. соединений.— 1985.— № 6.— С. 790—793.
121. **Большакова В. И., Хан В. А., Дубовенко Ж. В. и др.** // Химия природ. соединений.— 1985.— № 6.— С. 839.
122. **Ралдугин В. А., Саленко В. Л., Гамов Н. С. и др.** // Химия природ. соединений.— 1980.— № 2.— С. 199—205.
123. **Yoshihara R., Ohta J., Sakai T.** // Tetrahedron Letters.— 1969.— N 27.— P. 2263—2264.
124. **Niwa M., Iguchi M., Yamamura S.** // Tetrahedron Letters.— 1978.— N 42.— P. 4043—4046.
125. **Бабкин В. А., Дубовенко Ж. В., Пентегова В. А.** // Изв. СО АН СССР.— 1970.— № 2: Сер. хим. наук.— Вып. 1.— С. 168—170.
126. **Herout V., Sykora V., Šorm F.** // Collect. Czechosl. Chem.Commun.— 1958.— V. 23, N 11/12.— P. 2181—2187.
127. **Hanic F.** // Chem. Listy.— 1958.— V. 52, N 2.— P. 165—178.
128. **Connell D. W., Hilderbrand R. P., Sutherland M. D.** // Tetrahedron Letters.— 1968.— N 5.— P. 519—523.
129. **Гатилов Ю. В., Осадчий С. А., Дубовенко Ж. В.** // Химия природ. соединений.— 1981.— № 1.— С. 52—57.
130. **Motl O., Sykora V., Herout A., Šorm F.** // Collect. Czechosl. Chem. Commun.— 1958.— V. 23, N 7.— P. 1297—1306.
131. **Erdtmann H., Vorbruggen H.** // Acta Chem. Scand.— 1960.— V. 14, N 10.— P. 2161—2168.
132. **Westfelt L., Wiekberg B.** // Arkiv Kemi.— 1967.— V. 26, N 6.— P. 545—548.
133. **Cheng J. S., Kuo J. H., Lin Y. T.** // Chem. Commun.— 1967.— N 12.— P. 565—566.
134. **Börg-Karlson A. K., Norin T., Tolvitie A.** // Tetrahedron.— 1981.— V. 37, N 2.— P. 425—430.
135. **Aschan O.** Naphtenverbindungen. Terpene und Campherarten.— Berlin — Leipzig: Walter de Gruyter Co, 1929.— 378 p.
136. **Zabza A., Romanuk M., Herout V.** // Collect. Czechosl. Chem. Commun.— 1966.— V. 31, N 8.— P. 3373—3382.
137. **Westfelt L.** // Acta Chem Scand.— 1964.— V. 18, N 2.— P. 572—574.
138. **Пентегова В. А., Мотл О., Героут В.** // Докл. АН СССР.— 1961.— Т. 138, № 4.— С. 850—851.
139. **Дубовенко Ж. В., Пентегова В. А.** // Изв. СО АН СССР.— 1967.— № 2: Сер. хим. наук.— Вып. 1.— С. 167.
140. **Westfelt L.** // Acta Chem. Scand.— 1966.— V. 20, N 10.— P. 2852—2864.

141. **Дубовенко Ж. В., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1966.— № 3.— С. 173—176.
142. **Ломм Ж., Дубовенко Ж. В., Пентегова В. А.** // Изв. СО АН СССР.— 1968.— № 4: Сер. хим. наук.— Вып. 2.— С. 119—122.
143. **Westfelt L.** // Acta Chem. Scand.— 1966.— V. 20, N 10.— P. 2829—2840.
144. **Westfelt L.** // Ibid.— P. 2841—2851.
145. **Shinozaki Y.** // J. Chem. Ind. (Jap.).— 1921.— V. 24.— P. 244—263.
146. **Smolders R. R.** // Canad. J. Chem.— 1967.— V. 45, N 9.— P. 889—896.
147. **Резвухин А. И., Хан В. А., Дубовенко Ж. В.** // Изв. АН СССР. Сер. хим. наук.— 1975.— Т. 15, № 6.— С. 1310—1314.
148. **Гатилов Ю. В., Дубовенко Ж. В., Хан В. А.** // ЖСХ.— 1979.— Т. 20, № 3.— С. 509—513.
149. **Nagasampoji B. A., Vankov L., Dev S.** // Tetrahedron Letters.— 1968.— N 18.— P. 1913—1918.
150. **Börg-Karlson A. K., Norin T., Pilotti A. M. e. a.** // Acta Chem. Scand.— 1982.— V. B36, N 2.— P. 137—141.
151. **Soffer M. D., Burk L. A., Troup J. M., Extine M. W.** // Tetrahedron Letters.— 1983.— V. 24, N 14.— P. 1455—1458.
152. **Zinek A., Vlahov R., Holub M., Herout V.** // Tetrahedron Letters.— 1968.— N 1.— P. 23—26.
153. **Motl O., Romanuk M., Herout V.** // Coll. Czechosl. Chem. Com.— 1966.— V. 31, N 5.— P. 2025—2033.
154. **Ohta Y., Ohara K., Hirose Y.** // Tetrahedron Letters.— 1968.— N 39.— P. 4181—4184.
155. **Ohta Y., Hirose Y.** // Tetrahedron Letters.— 1967.— N 22.— P. 2073—2075.
156. **Гатилов Ю. В., Дубовенко Ж. В.** // ЖСХ.— 1979.— Т. 20, N 2.— С. 324—328.
157. **Cocker W., Murry T. B.** // Tetrahedron.— 1960.— V. 8, N 3/4.— P. 181—204.
158. **Бабкин В. А., Дубовенко Ж. В., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1971.— № 6.— С. 736—741.
159. **Paknikar S. K., Vijav Dhekne V., Joshi Y. D.** // Indian J. Chem.— 1977.— V. 15B, № 1.— P. 86—88.
160. **Rudloff E.** // Tappi.— 1962.— V. 45, N 2.— P. 181—184.
161. **Di Blasio B., Fattorusso E., Magno S. e. a.** // Tetrahedron — 1976.— V. 32, N 4.— P. 473—478.
162. **Курвяков П. Н., Гатилов Ю. В., Хан В. А. и др.** // Химия природ. соединений.— 1979.— № 2.— С. 164—168.
163. **Takeda K., Minako H., Ishikawa M.** // Tetrahedron.— 1966.— Suppl. N 7.— P. 219—225.
164. **Herout V., Sykora V.** // Chem. Ind. (L.).— 1958.— N 5.— P. 130—131.
165. **Dupont Y., Dulou R., Naffa P.** // Bull. Soc. Chim. France.— 1948.— N 9/10.— P. 990—994.
166. **Barton D. H. R.** // Record Chem. Progr.— 1954.— V. 15, N 1.— P. 19—25.
167. **Ткачев А. В., Гатилов Ю. В., Коробейничева И. К. и др.** // Химия природ. соединений.— 1983.— № 2.— С. 164—172.
168. **Ткачев А. В., Гатилов Ю. В., Багрянская И. Ю. и др.** // ЖОрХ.— 1985.— Т. 21, вып. 3.— С. 541—556.
169. **Ткачев А. В., Коробейничева И. К., Дубовенко Ж. В., Пентегова В. А.** // Изв. СО АН СССР.— 1984.— № 5: Сер. хим. наук.— Вып. 2.— С. 110—114.
170. **Ткачев А. В., Дубовенко Ж. В., Пентегова В. А.** // ЖОрХ.— 1985.— Т. 21, вып. 8.— С. 1743—1753.
171. **Ткачев А. В., Дубовенко Ж. В., Пентегова В. А.** // Изв. СО АН СССР.— 1984.— № 5: Сер. хим. наук.— Вып. 2.— С. 106—110.
172. **Yoshihara K., Hirose Y.** // Bull. Chem. Soc. (Jap.).— 1975 — V. 48, N 7.— P. 2078—2080.
173. **Нисцевич Г. А., Ткачев А. В., Корчагина В. Д. и др.** // Химия природ. соединений.— 1985.— № 3.— С. 413—414.
174. **Treibs W.** // Chem. Ber.— 1947.— V. 80, N 1.— P. 56—63.

175. **Damodaran N. P., Dev S.** // Tetrahedron.— 1968.— V. 24, N 11.— P. 4113—4122.
176. **Simonsen J. L.** // J. Chem. Soc.— 1920.— V. 117.— P. 570—578.
177. **Simonsen J. L.** // Indian Forest Records.— 1923.— V. 10.— P. 51—57.
178. **Simonsen J. L.** // J. Chem. Soc.— 1923.— V. 123.— P. 2642.
179. **Bradfield A. E., Francis E. M., Simonsen J. L.** // J. Chem. Soc.— 1934.— Jan.— P. 188—197.
180. **Naffa P., Ourisson G.** // Chem. and Ind.— 1953.— N 135.— P. 917—918.
181. **Ourisson P., Ourisson G.** // Bull. Soc. Chim. France.— 1954.— N 11/12.— P. 1415—1423.
182. **Naffa P., Ourisson G.** // Bull. Soc. Chim. France.— 1954.— N 11/12.— P. 1410—1415.
183. **Ourisson G.** // Bull. Soc. Chim. France.— 1955.— N 6.— P. 895—902.
184. **Moffelt R. H., Rogers D.** // Chem. and Ind.— 1953.— N 35.— P. 916—917.
185. **Dev S.** // Tetrahedron.— 1960.— V. 9, N 12.— P. 1—9.
186. **Ourisson G.** // Proc. Chem. Soc. (L).— 1964.— N 9.— P. 274—282.
187. **Dev S.** Progress in the Chemistry of Organic Natural Products.— Wien: Springer-Verl., 1981.— V. 40.— P. 49—104.
188. **Nayak U. R., Dev S.** // Tetrahedron.— 1960.— V. 8, N 1/2.— P. 42—48.
189. **Briggs L. H., Taylor W. J.** // J. Chem. Soc.— 1947.— N 10/11.— P. 1338—1339.
190. **Vonasek F., Herout V., Sorm F.** // Collect. Czechosl. Chem. Comm.— 1960.— V. 25, N 3.— P. 919—926.
191. **De Mayo P., Williams R. E., Buchi G., Feairheller S. H.** // Tetrahedron.— 1965.— V. 21, N 3.— P. 619—627.
192. **Kapadia V. H., Nagasampagi B. A., Naik V. G., Dev S.** // Tetrahedron.— 1965.— V. 21, N 3.— P. 607—618.
193. **Hunter G. L. R., Brogden W. B.** // J. Org. Chem.— 1964.— V. 29, N 4.— P. 982—983.
194. **Motl O., Herout V., Sorm F.** // Tetrahedron Letters.— 1965.— N 8.— P. 451—455.
195. **Westfelt L.** // Acta Chem. Scand.— 1967.— V. 21, N 1.— P. 152—158.
196. **Хан В. А., Гатилов Ю. В., Дубовенко Ж. В., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1979.— № 5. — С. 652—658.
197. **Bowyer R. C., Jefferies P. K.** // Chem. Ind.— 1963.— N 30.— P. 1245—1246.
198. **Nayak U. R., Dev S.** // Tetrahedron Letters.— 1963.— N 4.— P. 243—246.
199. **Smedman L., Zavarin E.** // Tetrahedron Letters.— 1968.— N 35.— P. 3833—3835.
200. **Simonsen J., Barton D. H. R.** The terpenes.— Cambridge: The University Press.— 1952.— V. III.— 579 P.
201. **Gildermeister E., Hoffman F.** Die Ätherischen Öle.— Berlin: Akademieverlag, 1960.— Bd IIIa.— 628 p.
202. **Зандерман В.** Природные смолы, скипидары и талловые масла.— М.: Лесн. пром-сть. 1964.— 576 с.
203. **Fujita E.** // Bull. Inst. Chem. Res. (Kyoto Univ.)— 1965.— V. 43.— 278 p.; 1966.— V. 44.— 239 p.
204. **Мак-Криндл Р., Овертон К.** Успехи органической химии.— М.: Мир, 1968.— Т. 5.— 316 с.
205. **Рощин В. И., Ковалев В. Е., Пентегова В. А.** // Химия древесины.— 1981.— № 1.— С. 104—105.
206. **Kimland B., Norin T.** // Acta Chem. Scand.— 1967.— V. 21, N 3.— P. 825—826.
207. **Wienhaus H.** // Nord-Kemistmötet (Finl.).— 1928.— N 1926.— P. 211—212 (Ch. A.,— 1930.— V. 24, N 7.— P. 1635).
208. **Sebe Y.** // J. Chem. Soc. Jap.— 1935.— V. 56.— P. 1118—1141.
209. **Akiyoshi S.** // Repts. Imp. Indus. Res. Inst. Rpt.— 1937.— V. 17, N 10.— P. 1—102 (Ch. A.,— 1937.— V. 31, N 21.— P. 8172).

210. **Haagen-Smit A. J., Wang T. H., Mirow N. T.** // J. Amer. Pharm. Assoc.— 1951.— V. 40.— P. 557—559.
211. **Weinheimer A. J., Chang C. W. J., Matson J. A.** // Fortschr. Chem. Org. Naturst.— 1979.— V. 36.— P. 285—387.
212. **Dauben W. G., Thiessen W. F., Resnick P. R.** // J. Amer. Chem. Soc.— 1962.— V. 84, N 10.— P. 2015—2016.
213. **Ралдугин В. А., Резвухин А. И., Коротких Л. Я., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1977.— № 1.— С. 54—59.
214. **Ралдугин В. А., Резвухин А. И., Коротких Л. Я., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1977.— № 4.— С. 525—531.
215. **Ралдугин В. А., Федоров В. К., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1976.— № 3.— С. 313—320.
216. **Ралдугин В. А., Резвухин А. И., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1971.— № 5.— С. 598—603.
217. **Ралдугин В. А., Коротких Л. Я., Ярошенко Н. И., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1978.— № 3.— С. 410—411.
218. **Ралдугин В. А., Саленко В. Л., Ярошенко Н. И. и др.** // Химия природ. соединений.— 1981.— № 1.— С. 60—67.
219. **Ралдугин В. А., Ярошенко Н. И., Шакиров М. М.** // Химия природ. соединений.— 1983.— № 2.— С. 150—158.
220. **Гатилов Ю. В., Багрянская И. Ю., Ярошенко Н. И., Ралдугин В. А.** // Химия природ. соединений.— 1983.— № 5.— С. 651—652.
221. **Dauben W. G., Hubbell J. P., Oberhansli P., Thiessen W. E.** // J. Org. Chem.— 1979.— V. 44, N 5.— P. 669—674.
222. **Ралдугин В. А., Шевцов С. А., Пентегова В. А.** // Изв. СО АН СССР.— 1985.— № 15: Сер. хим. наук.— Вып. 5.— С. 89—94.
223. **Багрянская И. Ю., Гатилов Ю. В., Ралдугин В. А. и др.** // Изв. СО АН СССР.— 1985.— № 15: Сер. хим. наук.— Вып. 5.— С. 95—97.
224. **Ралдугин В. А., Шевцов С. А., Пентегова В. А.** // Изв. СО АН СССР.— 1986.— № 2: Сер. хим. наук.— Вып. 1.— С. 98—103.
225. **Kashman Y.** // Tetrahedron Letters.— 1980.— V. 21, N 9.— P. 879—880.
226. **Ралдугин В. А., Каштанова Н. К., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1971.— № 5.— С. 604—608.
227. **Ралдугин В. А., Маматюк В. И.** // Изв. СО АН СССР.— 1984.— № 17: Сер. хим. наук.— Вып. 6.— С. 71—74.
228. **Bowden B. F., Coll J. C., Hicks W. e. a.** // Austral. J. Chem.— 1978.— V. 31, N 12.— P. 2707.
229. **Ралдугин В. А., Козлов В. Е., Чекуров В. М. и др.** // Химия природ. соединений.— 1981.— № 6.— С. 733—738.
230. **Ралдугин В. А., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1977.— № 4.— С. 577—578.
231. **Каштанова Н. К., Лисина А. И., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1970.— № 4.— С. 481—482.
232. **Ралдугин В. А., Каштанова Н. К., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1968.— № 1.— С. 52—53.
233. **Шмидт Э. Н., Каштанова Н. К., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1970.— № 6.— С. 694—698.
234. **Birch A. J., Brown W. V., Corie J. E. T., Moore B. P.** // J. Chem. Soc. Perkin Tr. I.— 1972.— N 21.— P. 2653—2658.
235. **Kimland B., Norin T.** // Acta Chem. Scand.— 1968.— V. 22, N 3.— P. 943—948.
236. **Bruemmer U., Poulsen C., Spremberg G. e. a.** // Z. Naturforsch.— 1981.— V. 36 C.— P. 1077—1080.
237. **Carmely S., Groweiss A., Kashman Y.** // J. Org. Chem.— 1981.— V. 46, N 21.— P. 4279—4284.
238. **Springer J. P., Clardy J.** // Tetrahedron Letters.— 1975.— N 32.— P. 2737—2740.
239. **Ралдугин В. А., Ярошенко Н. И., Маматюк В. И.** // Химия природ. соединений.— 1983.— № 5.— С. 581—587.
240. **Groweiss A., Kashman Y., Vanderah D. J. e. a.** // Bull. Soc. Chim. Belg.— 1978.— V. 87, N 4.— P. 277—283.

241. **Ралдугин В. А., Плешков И. Г., Гатилов Ю. В. и др.** // Химия природ. соединений.— 1984.— № 1.— С. 48—56.
242. **Ярошенко Н. И., Ралдугин В. А.** // Химия природ. соединений.— 1984.— № 4.— С. 437—444.
243. **Шевцов С. А., Ралдугин В. А., Багрянская И. Ю. и др.** // Изв. СО АН СССР.— 1984.— № 2: Сер. хим. наук.— Вып. 1.— С. 102—106.
244. **Шевцов С. А., Ралдугин В. А., Багрянская И. Ю. и др.** // Изв. СО АН СССР.— 1984.— № 17: Сер. хим. наук.— Вып. 6.— С. 75—79.
245. **Шевцов С. А., Ралдугин В. А., Багрянская И. Ю. и др.** // Изв. СО АН СССР.— 1984.— № 17: Сер. хим. наук.— Вып. 6.— С. 79—84.
246. **Ралдугин В. А., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1971.— № 5.— С. 669—670.
247. **Wahlberg J., Wallin J., Narbonne C. e. a.** // Acta Chem. Scand.— 1981.— V. B35, N 1.— P. 65—68.
248. **Влад П. Ф., Лазурьевский Г. В.** Бициклические дитерпеноиды.— Кишинев: РИО АН МолдССР, 1968.— 138 с.
249. **Шмидт Э. Н., Пентегова В. А.** // Изв. СО АН СССР.— 1966.— № 4: Сер. хим. наук.— Вып. 3.— С. 84—87.
250. **Cambie R. C., Grant P. K., Huntrakul C., Weston R. J.** // Austral. J. Chem.— 1969.— V. 22, N 8.— P. 1691—1697.
251. **Achilladelis B., Hanson J. R.** // Phytochemistry.— 1968.— V. 7, N 4.— P. 589—594.
252. **McCreadie T., Overton K. H.** // J. Chem. Soc. (Sect. C).— 1971.— N 2.— P. 312—316.
253. **Enzell C. R.** // Acta Chem. Scand.— 1961.— V. 15, N 6.— P. 1303—1312.
254. **Mangoni L., Bellardini M.** // Gazz. Chim. Ital.— 1964.— V. 94, N 10.— P. 1108—1121.
255. **Ралдугин В. А., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1984.— № 1.— С. 125—126.
256. **Dauben W. G., German V. F.** // Tetrahedron.— 1966.— V. 22, N 2.— P. 679—683.
257. **Ралдугин В. А., Лисина А. И., Каштанова Н. К., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1970.— № 5.— С. 541—545.
258. **Mills J. S., Stenhouse J. A.** // Tetrahedron.— 1974.— V. 30, N 22.— P. 4021—4023.
259. **Гамов Н. С., Чиркова М. А., Титова Т. Ф. и др.** // Химия природ. соединений.— 1981.— № 2.— С. 178—181.
260. **Asselineau C., Borij S., Fetizon M., Laszlo P.** // Bull. Soc. Chim. France.— 1961.— N 7.— P. 1429—1431.
261. **Chandrasekharan S., Chakrabortly T.** // J. Indian Chem. Soc.— 1968.— V. 45, N 3.— P. 208—212.
262. **Ралдугин В. А., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1983.— № 2.— С. 158—163.
263. **Ралдугин В. А., Деменкова Л. И., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1985.— № 2.— С. 206—211.
264. **Zinkel D. F., Toda J. R., Rowe J. W.** // Phytochemistry.— 1969.— V. 10, N 5.— P. 1161—1163.
265. **Ruzicka L., Hosking J. R.** // Ann.— 1929.— V. 469.— P. 147—192.
266. **Ruzicka L., Bernald E.** // Helv. Chim. Acta.— 1941.— V. 24.— P. 1167—1178.
267. **Braun S., Breitenbach H.** // Tetrahedron.— 1977.— V. 33, N 1.— P. 145—150.
268. **Ралдугин В. А., Деменкова Л. И., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1978.— № 3.— С. 345—349.
269. **Joye N. M., Roberts E. M., Lawrence R. V. e. a.** // J. Org. Chem.— 1965.— V. 30, N 2.— P. 429—431.
270. **Norin T.** // Acta Chem. Scand.— 1965.— V. 19, N 4.— P. 1020—1022.
271. **Atkinson P. W., Crow W. D.** // Tetrahedron.— 1970.— V. 26, N 8.— P. 1935—1941.
272. **Шмидт Э. Н., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1974.— № 5.— С. 675—676.

273. **Thomas B. R.** // Acta Chem. Scand.— 1966.— V. 17, N 4.— P. 1074—1086.
274. **Wienhaus H., Muke K.** // Chem. Ber.— 1942.— V. 75B.— P. 1830—1840.
275. **Пигулевский Г. В., Костенко В. Г.** // ЖОХ.— 1961.— Т. 31, № 9.— С. 3143.
276. **Carman R. M.** // Austral. J. Chem.— 1966.— V. 19, N 8.— P. 1535—1537.
277. **Gray P. S., Mills O. S.** // J. Chem. Soc.— 1964.— Suppl. I.— P. 5822—5825.
278. **Шмидт Э. Н., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1977.— № 5.— С. 653—657.
279. **Dennis N., Carman R. M.** // Austral. J. Chem.— 1968.— V. 21, N 5.— P. 823—825.
280. **Zinkel D. F., Evans B. B.** // Phytochemistry.— 1972.— V. 11, N 11.— P. 3387—3389.
281. **Ралдугин В. А., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1971.— № 5.— С. 595—597.
282. **Влад П. Ф., Колца М. Н., Руссо А. Г.** // ЖОХ.— 1973.— Т. 43, вып. 3.— С. 650—655.
283. **Чиркова М. А., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1969.— № 4.— С. 247—251.
284. **Чиркова М. А., Дзизенко А. К., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1967.— № 2.— С. 86—90.
285. **Гатилов Ю. В., Борисов С. В., Дубовенко Ж. В., Шмидт Э. Н.** // ЖСХ.— 1979.— Т. 20, № 3.— С. 504—508.
286. **Шмидт Э. Н., Бенешова В., Чиркова М. А., Пентегова В. А.** // Изв. СО АН СССР.— 1969.— № 12: Сер. хим. наук.— Вып. 5.— С. 116—121.
287. **Grant P. K., Lian H. T. L.** // Austral. J. Chem.— 1978.— V. 31, N 8.— P. 1791—1797.
288. **Grant P. K., Lian H. T. L.** // Austral. J. Chem.— 1978.— V. 31, N 8.— P. 1777—1783.
289. **Hosking J. R., Brandt C. W.** // Chem. Ber.— 1934.— V. 67, N 7.— P. 1173—1177.
290. **Wenkert E., Beak P.** // Chem. Ind. (L.).— 1961.— N 39.— P. 1574—1575.
291. **Cambie R. C.** // Austral. J. Chem.— 1971.— V. 24, N 3.— P. 583—591.
292. **Rowe J. W., Scroggins J. H.** // J. Org. Chem.— 1964.— V. 29, N 6.— P. 1554—1562.
293. **Rowe J. W., Shaeffer G. W.** // Tetrahedron Letters.— 1965.— N 30.— P. 2633—2637.
294. **Wienhaus H., Pilz V., Seibt H., Dässler H. G.** // Chem. Ber.— 1960.— V. 93, N 11.— P. 2625—2630.
295. **Norin T., Winnel B.** // Phytochemistry.— 1974.— V. 13, N 7.— P. 1290—1292.
296. **Шмидт Э. Н., Пентегова В. А.** // Изв. СО АН СССР.— 1969.— № 7: Сер. хим. наук.— Вып. 3.— С. 105—110.
297. **Spalding B. P., Zinkel D. F., Roberts D. R.** // Phytochemistry.— 1971.— V. 10, N 12.— P. 3289—3292.
298. **Schenk H. R., Gutman H., Jeger O., Ruzicka L.** // Helv. Chim. Acta.— 1954.— V. 37, N 12.— P. 543—546.
299. **Weissmann G., Bruns K.** // Tetrahedron Letters.— 1965.— N 51.— P. 4623—4626.
300. **Черчес Х. А.** Изучение химического состава смесей смоляных кислот, выделенных из бальзамов отечественных хвойных: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук.— Минск, 1965.— 28 с.
301. **Черчес Х. А., Бардышев И. И.** // Синтетические продукты из канифоли и скипидара.— Минск: Наука и техника, 1964.— С. 267—282.
302. **Пентегова В. А.** Исследование живиц хвойных семейства Pinaceae: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук.— Новосибирск, 1971.— 49 с.
303. **Escudero J., Marquer C., Rabanal R. M., Valverde S.** // Tetrahedron.— 1983.— V. 39, N 19.— P. 3167—3170.

304. **Buchbauer Y., Kolbe R.** // Sci. pharm.— 1985.— V. 53, N 4.— P. 173—202.
305. **Ohsawa T., Ohtsuka Y., Nakata T. e. a.** // J. Synt. Org. Chem. (Jap.).— 1976.— V. 34, N 12.— P. 920—933.
306. **Шарипова Ф. С., Тихонова Л. К., Нигматуллина Ф. С., Туполева Г. Н.** // Тр. Ин-та хим. наук АН КазССР.— Алма-Ата, 1977.— Т. 46.— С. 30—41.
307. **Скворцова Г. Е., Чапнин А. М.** // Тез. докл. Всесоюз. конф. по химии и использованию экстрактивных веществ древесины.— Горький, 1982.— С. 70.
308. **Арбузов Б. А., Хисматуллина А. Г.** // Изв. АН СССР. Сер. хим.— 1961.— № 7.— С. 1280—1287.
309. **Титов В. В., Попа Д. П., Лазурьевский Г. В.** // ЖОрХ.— 1969.— Т. 39, вып. 10.— С. 2373—2374.
310. **Титов В. В., Попа Д. П., Лазурьевский Г. В.** // ЖОрХ.— 1968.— Т. 38, вып. 1.— С. 71—73.
311. **Силко Ю. А., Ралдугин В. А., Шмидт Э. Н.** // Изв. СО АН СССР.— 1984.— № 8: Сер. хим. наук.— Вып. 3.— С. 107—111.
312. **Тищенко Д., Комшилов Н., Киссель К., Малевская С.** // ЖОрХ.— 1950.— Т. 20, вып. 7.— С. 1225—1235.
313. **Павлюченко М. М., Акулова В. М., Булыга Н. Н.** // ЖОрХ.— 1955.— Т. 25, вып. 5.— С. 914—918.
314. **Enoki A., Kitao K.** // Mokuzai Yaktaishi.— 1975.— V. 21, N 2.— P. 101—106.
315. **Бардышев И. И., Донцова Э. П., Емельянов Е. П. и др.** // Гидролиз. и лесохим. пром-сть.— 1967.— № 8.— С. 10—11.
316. **Указов И. В., Гайданака М. Г., Соломонов С. А.** // Тр. краевой научной сессии патологии вирусной нейроинфекции.— Львов, 1959.— С. 89—90.
317. **Бардышев И. И., Дегтяренко А. С., Смирнова К. Ф. и др.** // Изв. АН БССР. Сер. хим.— 1982.— № 6.— С. 68—72.
318. **Tahava A., Shimagaki M., Ohaka S. e. a.** // Chem. Pharm. Bull.— 1975.— V. 23, N 10.— P. 2329—2338.
319. **Роцпн В. И., Колодынская Н. А., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1985.— № 3.— С. 345—351.
320. **Пузанова В. Ю.** Терпеноиды живицы и канифоли сосны обыкновенной (*Pinus silvestris* L.): Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Иркутск, 1986.— 18 с.
321. **Carman R. M., Marty R. A.** // Austral. J. Chem.— 1970.— V. 23, N 7.— P. 1457—1464.
322. **Бардышев И. И., Булгаков А. Н.** // Хроматографический анализ в химии древесины.— Рига: Зинатне, 1975.— С. 101—111.
323. **Шмидт Э. Н., Каштанова Н. К., Вольский Л. Н. и др.** // Изв. СО АН СССР.— 1970.— № 12: Сер. хим. наук.— Вып. 5.— С. 118—121.
324. **Бардышев И. И., Булгаков А. Н., Перцовский А. Л.** // Химия природ. соединений.— 1970.— № 5.— С. 539—541.
325. **Ruzicka L., Bacon R. Y. R., Sternbach L., Waldmann H.** // Helv. Chim. Acta.— 1938.— V. 21, N 3.— P. 591—597.
326. **Carman R. M., Deeth H. C.** // Austral. J. Chem.— 1967.— V. 20, N 12.— P. 2789—2793.
327. **Huffman J. W.** // J. Org. Chem.— 1970.— V. 34, N 9.— P. 3154—3156.
328. **Akito H., Oishi T.** // Tetrahedron Letters.— 1978.— N 39.— P. 3733—3736.
329. **Тарденака А. Т., Зандерсонс Я. Г.** Синтез, некоторые реакции и области применения производных дегидрабиенитовой кислоты.— Алма-Ата, 1984. Деп. в КазНИИНТИ, № 769 Ка.
330. **Радина Л. Б., Анохина Н. И., Бриль Г. Е.** // ЖОрХ.— 1974.— Т. 10, вып. 5.— С. 1009—1013.
331. **Woda H., Kodato S., Kawamori M., Morikawa T.** // Chem. Pharm. Bull.— 1985.— V. 33, N 4.— P. 1472—1487.

332. **Влад П. Ф., Руссо А. Г., Колца М. Н., Пауков В. Н.** // Химия природ. соединений.— 1971.— № 1.— С. 20—22.
333. **Zinkel D. F., Conner A. H.** // Phytochemistry.— 1973.— V. 12, N 4.— P. 938—942.
334. **Joye N. M., Proveaux A. T., Lawrence R. V.** // J. Amer. Oil Chem. Soc.— 1973.— V. 50, N 4.— P. 104—109.
335. **Conner A. H., Rowe J. W.** // J. Amer. Oil Chem. Soc.— 1975.— V. 52, N 1.— P. 334—338.
336. **Kitadani M., Yashikoshi A., Kitahara Y., Campello J. P.** // Chem. Pharm. Bull.— 1970.— V. 18, N 2.— P. 402—405.
337. **Морозков В. К., Шмидт Э. Н., Пентегова В. А.** // Изв. СО АН СССР.— 1972.— № 2: Сер. хим. наук.— Вып. 1.— С. 128—133.
338. **Авдюкова Н. В., Шмидт Э. Н., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1971.— № 6.— С. 839—840.
339. **Huffman J. W.** // J. Org. Chem.— 1970.— V. 35, N 2.— P. 478—483.
340. **Авдюкова Н. В., Шмидт Э. Н., Пентегова В. А.** // Изв. СО АН СССР.— 1973.— № 1: Сер. хим. наук.— Вып. 1.— С. 117—120.
341. **Шмидт Э. Н., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1970.— № 5.— С. 769—770.
342. **Fieser L. F., Campbell W. P.** // J. Amer. Chem. Soc.— 1938.— V. 60, N 1.— P. 159—170.
343. **Горяев М. И., Шарипова Ф. С., Тихонова Л. К., Ельгибевова С.** // Синтетические продукты из канифоли и скипидара.— Горький: Волго-Вят. кн. изд-во, 1970.— С. 233—244.
344. **Ritchie P. F., Sanderson T. F., McBurney L. F.** // J. Amer. Chem. Soc.— 1953.— V. 75, N 11.— P. 2610—2612.
345. **Шмидт Э. Н., Силко Ю. А., Пентегова В. А.** // Изв. СО АН СССР.— 1981.— № 1: Сер. хим. наук.— Вып. 5.— С. 147—148.
346. **Bennett C. R., Cambie R. C., Franick R. A., Fullerton T. J.** // Austral. J. Chem.— 1969.— V. 22, N 8.— P. 1711—1720.
347. **Rowe J. W., Nagasampagi B. A., Burgstahler A. W., Fitssimons J. W.** // Phytochemistry.— 1971.— V. 10, N 7.— P. 1647—1651.
348. **Palkin S., Harris T. H.** // J. Amer. Chem. Soc.— 1933.— V. 55, N 9.— P. 3677—3684.
349. **Karle I. L.** // Acta Crystallogr.— 1972.— V. B28, N 6.— P. 2000—2007.
350. **Schuller W. H., Minor J. C., Lawrence R. V.** // Ind. and Engineering Chem.— 1964.— V. 3, N 2.— P. 97—100.
351. **Herz W., Ligon R. C., Kanno H. e. a.** // J. Org. Chem.— 1970.— V. 35, N. 10.— P. 3338—3342.
352. **Пат. 60 54, 377** [85 54, 377] (cl. C 07 D, 307/92) Jap. Kokai JP. 8β, 12-Epoxy-13, 14, 15, 16, 17-pentanorlabdane. Harima Chemicals, Inc. 1985 (Ch. A., 1985, V. 103, N 11, p. 160729 t).
353. **Пат. 60 64, 975** [8564, 377] (cl. C 09 D, 307/92) Jap. Kokai JP. 8α, 12-Epoxy-13, 14, 15, 16-tetranorlabdane. Harima Chemicals, Inc. 1985 (Ch. A., 1985, V. 103, N 11, P. 160731 n).
354. **Pelletier S. W., Jyer K. N., Chang C. W. J., Ogiso A.** // Tetrahedron Letters.— 1968.— N 35.— P. 3819—3821.
355. **Pelletier S. W., Jyer K. N., Chang C. W. J.** // J. Org. Chem.— 1970.— V. 35, N 10.— P. 3535—3538.
356. **Wenkert E., Mahajan J. R., Nussim M., Schenker F.** // Can. J. Chem.— 1966.— V. 44, N 21.— P. 2575—2579.
357. **Loeblich V. M., Baldwin D. E., Lawrence R. V.** // J. Amer. Chem. Soc.— 1955.— V. 77, N 10.— P. 2823—2825.
358. **Schuller W. H., Lawrence R. V.** // J. Amer. Chem. Soc.— 1961.— V. 83, N 11.— P. 2563—2570.
359 **Bruun H.** // Acta Chem. Scand.— 1957.— V. 11, N 5.— P. 907—909.
360. **Ралдугин В. А., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1974.— № 5.— С. 674—675.
361. **Tabacik C., Poisson C.** // Phytochemistry.— 1971.— V. 10, N 7.— P. 1639—1645.
362. **Ireland R. E., Schiess P. W.** // J. Org. Chem.— 1963.— V. 28, N 1.— P. 6—16.

363. **Bose A. K., Harrison S.** // Chem. Ind. (L.).— 1963.— N 6.— P. 254—255.
364. **ApSimon J. W., Demarco P. V., Lemke J.** // Canad. J. Chem.— 1965.— V. 43, N 10.— P. 2793—2801.
365. **ApSimon J. W., Chau A. S. J., Croig W. G., Krehm H.** // Canad. J. Chem.— 1967.— V. 45, N 13.— P. 1439—1446.
366. **ApSimon J. W., Krehm H.** // Can. J. Chem.— 1969.— V. 47, N 15.— P. 2865—2869.
367. **Herz W., Hall A. L.** // J. Org. Chem.— 1974.— V. 39, N 1.— P. 14—20.
368. **Herz W., Prasad J. C., Mohanraj S.** // J. Org. Chem.— 1983.— V. 49, N 1.— P. 81—90.
369. **Papillaud B., Tiffon F., Faran M. e. a.** // Tetrahedron.— 1985.— V. 41, N 10.— P. 1845—1847.
370. **Edwards O. E., Howe R.** // Can. J. Chem.— 1959.— V. 37, N 4.— P. 760—774.
371. **Бардышев И. И., Дегтяренко А. С., Пехк Т. И., Янковская Г. С.** // ЖОрХ.— 1981.— Т. 17, вып. 12.— С. 2568—2573.
372. **Хан В. А., Большакова В. И., Шмидт Э. Н. и др.** // Химия природ. соединений.— 1984.— № 1.— С. 116—117.
373. **Ceccherelli P., Tingoli M., Curini M., Pellicciari R.** // Tetrahedron Letters.— 1978.— N 40.— P. 3869—3870.
374. **Barton D. H. R., Bruun T., Sörensen N. A.** // Acta Chem. Scand.— 1951.— V. 5.— P. 1356—1358.
375. **Roberts E. M., Lawrence R. V.** // J. Amer. Chem. Soc.— 1976.— V. 78, N 16.— P. 4087—4090.
376. **Руссо А. Г., Влад П. Ф., Лазурьевский Г. В.** // Химия природ. соединений.— 1968.— № 3.— С. 193—194.
377. А. с. № 325833 СССР. Способ получения смоляных аминов/**Влад П. Ф., Руссо А. Г., Колца М. Н.**— Опубл. Б. И., 1976.— № 45.
378. **Manning T. D. R.** // Austral. J. Chem.— 1973.— V. 26, N 12.— P. 2735—2739.
379. **Ceccherelli P., Curin M., Porter M., Wenkert E.** // J. Org. Chem.— 1984.— V. 49, N 11.— P. 2052—2054.
380. **Шмидт Э. Н., Хан В. А., Исаева З. А. и др.** // Химия природ. соединений.— 1981.— № 1.— С. 189—194.
381. **Пузанова В. Ю., Радбиль Б. А., Ралдугин В. А., Пентегова В. А.** // Химия древесины.— 1983.— № 4.— С. 12—14.
382. **Бардышев И. И., Падерин В. Я.** // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук.— 1972.— № 1.— С. 110—111.
383. **Ireland R. E., Newbould J.** // J. Org. Chem.— 1963.— V. 28, N 1.— P. 23—26.
384. **Antkowiak W., Edwards O. E., Howe R., ApSimon J. W.** // Can. J. Chem.— 1965.— V. 43, N 5.— P. 1257—1265.
385. **Бардышев И. И., Дегтяренко А. С.** // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук.— 1978.— № 4.— С. 118—120.
386. **Авдюкова Н. В., Шмидт Э. Н., Пентегова В. А.** // Изв. СО АН СССР.— 1975.— № 1: Сер. хим. наук.— Вып. 5.— С. 85—91.
387. **Влад П. Ф., Руссо А. Г., Колца М. Н.** // Химия природ. соединений.— 1975.— № 2.— С. 257—258.
388. **Шмидт Э. Н., Гатилов Ю. В., Багрянская И. Ю. и др.** // ЖОрХ.— 1985.— Т. 21, вып. 4.— С. 793—801.
389. **Norin T., Winell B.** // Acta Chem. Scand.— 1971.— V. 25, N 2.— P. 611—614.
390. **Авдюкова Н. В., Ралдугин В. А., Шмидт Э. Н., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1972.— № 4.— С. 653—654.
391. **Weissmann G.** // Tetrahedron Letters.— 1968.— N 17.— P. 2053—2055.
392. **Бардышев И. И., Дегтяренко А. С.** // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук.— 1978.— № 3.— С. 54—57.
393. **Mosini V., Samperi R.** // Phytochemistry.— 1985.— V. 24, N 4.— P. 859—861.

394. **Petru F., Galik V.** // Collect. Czechosl. Chem. Commun.— 1953.— V. 18, N 7.— P. 717—722.
395. **Бардышев И. И., Дегтяренко А. С.** // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук.— 1978.— № 3.— С. 54—57.
396. **Edwards O. E., Nicolson A., Rodger M. N.** // Can. J. Chem. — 1960.— V. 38, N 5.— P. 663—667.
397. **Kuthan J., Petru F., Yalik V.** // Tetrahedron.— 1967.— V. 23, N 5.— P. 2215—2220.
398. **Afonco A.** // J. Amer. Chem. Soc.— 1968.— V. 90, N 26.— P. 7375—7376.
399. **Grant P. K., Huntrakul C., Robertson J. M.** // Austral. J. Chem.— 1969. — V. 22, N 6.— P. 1265—1270.
400. **Zinkel D. F., Spalding B. P.** // Tetrahedron Letters.— 1971.— N 27.— P. 2459—2462.
401. **Sundararaman P., Herz W.** // J. Org. Chem.— 1977.— V. 42, N 5.— P. 806—813.
402. **Соломенникова И. В., Резвухин А. И., Шмидт Э. Н., Авдюкова Н. В.** // Изв. АН СССР. Сер. хим. наук.— 1979.— № 12.— С. 2678—2685.
403. **Резвухин А. И., Соломенникова И. В., Бычков С. Ф., Шмидт Э. Н.** // Изв. АН СССР. Сер. хим. наук.— 1980.— № 2.— С. 317—322.
404. **Smith W. B.** // Org. Magn. res.— 1978.— V. 11, N 8.— P. 427—428.
405. **Haslinger E., Kalchhauser H., Robien W., Steindl H.** // Monatsh. Chem.— 1984.— V. 115, N 5.— P. 597—603.
406. **Appleton R. A., Gunn P. A., McCrindle** // Chem. Commun.— 1968. — N 18.— P. 1131—1132.
407. **Carman R. M.** // Austral. J. Chem.— 1981.— V. 34, N 4.— P. 923—926.
408. **Комарницкий Н. А., Кудряшов Л. В., Уранов А. А.** Систематика растений.— М.: Учпедгиз, 1962.— С. 348—391.
409. **Пентегова В. А., Дубовенко Ж. В., Вольский Л. Н. и др.** // Изв. СО АН СССР.— 1968.— № 4: Сер. хим. наук.— Вып. 2.— С. 114—118.
410. **Хан В. А., Гатилов Ю. В., Дубовенко Ж. В., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1980.— № 4.— С. 505—510.
411. **Лисина А. И., Резвухин А. И., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1965.— № 4.— С. 250—256.
412. **Каштанова Н. К., Лисина А. И., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1969.— № 1.— С. 10—14.
413. **Дребушак Т. Д., Шмидт Э. Н., Хан В. А. и др.** // Химия природ. соединений.— 1982.— № 3.— С. 316—320.
414. **Шмидт Э. Н., Хан В. А., Дребушак Т. Д. и др.** // Химия природ. соединений.— 1981.— № 5.— С. 665.
415. **Хан В. А., Дубовенко Ж. В., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1983.— № 1.— С. 109—110.
416. **Шмидт Э. Н., Пентегова В. А.** // Изв. СО АН СССР.— 1968.— № 9: Сер. хим. наук.— Вып. 4.— С. 144—145.
417. **Пентегов А. П., Пентегова В. А., Чиркова М. А.** // Тр. химико-металлургического института СО АН СССР.— Новосибирск, 1959.— Вып. 13.— С. 5—10.
418. **Пигулевский Г. В., Костенко В. Г.** // Вопросы химии терпенов и терпеноидов.— Вильнюс: Госполитнаучиздат, 1960.— С. 147—151.
419. **Чиркова М. А., Пентегова В. А.** // Изв. СО АН СССР.— 1962.— № 1: Сер. хим. наук.— Вып. 4.— С. 125—128.
420. **Чиркова М. А., Горбунова А. Е., Лисина А. И., Пентегова В. А.** // Химия природ. соединений.— 1966.— № 2.— С. 99—104.
421. **Хан В. А.** Моно- и сесквитерпеноиды живиц некоторых видов хвойных семейства Pinaceae Сибири и Дальнего Востока: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Иркутск, 1981.— 22 с.
422. **Шмидт Э. Н., Чупахина Л. Э., Пентегова В. А.** // Изв. СО АН СССР.— 1975.— № 1: Сер. хим. наук.— Вып. 5.— С. 173—175.
423. **Хан В. А., Большакова В. И., Шмидт Э. Н.** // Химия природ. соединений.— 1983.— № 1.— С. 110.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3
Введение 4

Глава 1. **Терпеновые соединения живиц хвойных** 7

Методы исследования смесей терпеноидов хвойных . . . . . . —
Монотерпеноиды 11
Сесквитерпеноиды 14
Ациклические соединения 16
Моноциклические соединения . . . . —
Бициклические соединения 19
Трициклические соединения 25
Тетрациклические соединения 27
Дитерпеноиды 28
Цембрановые дитерпеноиды 30
Бициклические соединения 33
Лабд-13-еновые производные 34
Лабданоиды с сопряженной диеновой системой в боковой цепи 39
Лабданоиды с функциональной группой при C_{13} 42
Трициклические соединения 45
Группа абиетана . . . .
Группы пимарана и изопимарана 51
Тетрациклические соединения 56

Глава 2. **Состав живиц хвойных растений семейства Pinaceae** 57

Род *Pinus* . . . . —
Подрод *Haploxylon* . . . .
Подрод *Diploxylon* 62
Род *Picea* 68
Род *Abies* 73
Род *Larix* 77
Литература 83